

**Von Polycarbonylen zu Poly(phenylen)en –  
Anwendungsgebiete der Cobalt-katalysierten  
*Diels-Alder-Reaktion***

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Diplom-Chemiker  
**Julian R. Kuttner**

aus Bad Arolsen

Marburg, 2014

Vom Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation  
angenommen am:

Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Hilt  
Prof. Dr. J. Michael Gottfried

## Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Arbeit mit dem Titel

**Von Polycarbonylen zu Poly(phenylen)en – Anwendungsgebiete der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt und alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch an keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuches oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Unterschrift





# Lebenslauf

## *Persönliche Daten*

|                     |                       |
|---------------------|-----------------------|
| Name                | Julian Rudolf Kuttner |
| Geburtsort          | Bad Arolsen           |
| Geburtstag          | 07.01.1985            |
| Staatsangehörigkeit | deutsch               |
| Familienstand       | ledig, keine Kinder   |

## *Schulbildung*

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| 1991-1995  | Grundschule Bad Arolsen             |
| 1995-2004  | Christian-Rauch-Schule, Bad Arolsen |
| 22.06.2004 | Allgemeine Hochschulreife (Abitur)  |

## *Hochschulstudium*

|                 |   |
|-----------------|---|
| 2005-2010       | <b>Chemiestudium</b> an der<br>Philipps-Universität Marburg   |
| 12.10.2007      | <b>Vordiplom</b> in Chemie  |
| 12/2009-09/2010 | <b>Diplomarbeit</b> an der Philipps-Universität Marburg,<br>Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Hilt, Titel: <i>Regiodivergente<br/>Synthese aromatischer, Brom-funktionalisierter Boronsäureester</i>   |
| 21.09.2010      | <b>Diplom</b> in Chemie   |
| 2010-2014       | <b>Wissenschaftlicher Mitarbeiter</b> am Fachbereich Chemie der<br>Philipps-Universität Marburg, Arbeiten zur <b>Promotion</b> in der<br>Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Hilt, Titel: <i>Von Polycarbylen<br/>zu Poly(phenylen)en – Anwendungsgebiete der Cobalt-<br/>katalysierten Diels-Alder-Reaktion</i> |



Im Rahmen dieser Arbeit sind bisher folgende Publikationen erschienen:

1. **Julian R. Kuttner**, Gerhard Hilt  
*Regiodivergent Cobalt-Catalysed Diels-Alder Reactions for the Synthesis of Bifunctional Building Blocks and Their Suzuki-Cross-Coupling Polymerizations*  
Macromolecules **2014**, 47, 5532–5541.
2. Qitang Fan, Cici Wang, Liming Liu, Yong Han, Jin Zhao, Junfa Zhu, **Julian Kuttner**, Gerhard Hilt, J. Michael Gottfried  
*Covalent, Organometallic, and Halogen-Bonded Nanomeshes from Tetrabromo-Terphenyl by Surface-Assisted Synthesis on Cu(111)*  
The Journal of Physical Chemistry C **2014**, 118, 13018–13025.
3. Qitang Fan, Cici Wang, Yong Han, Jin Zhao, Junfa Zhu, **Julian Kuttner**, Gerhard Hilt, J. Michael Gottfried  
*Surface-assisted Formation, Assembly and Dynamics of Planar Organometallic Macrocycles and Zigzag Shaped Polymer Chains with Cu-C-Cu Bonds.*  
ACS Nano **2014**, 8, 709–718.
4. Lukas Fiebig, **Julian Kuttner**, Gerhard Hilt, Martin C. Schwarzer, Gernot Frenking, Hans-Günther Schmalz, Mathias Schäfer  
*Cobalt Catalysis in the Gas Phase: Experimental Characterization of Cobalt(I) Complexes as Intermediates in Regioselective Diels-Alder Reactions*  
The Journal of Organic Chemistry **2013**, 78, 10485–10493.
5. Florian Erver, **Julian R. Kuttner**, Gerhard Hilt  
*Multidirectional Cobalt-Catalyzed Diels-Alder / Hydrovinylation Sequences*  
The Journal of Organic Chemistry **2012**, 77, 8375–8385.
6. **Julian R. Kuttner**, Svenja Warratz, Gerhard Hilt  
*Strightforward Synthesis of Nonconjugated Cyclohex-3-enone and Conjugated 4-Methylenecyclohex-2-enone Derivatives*  
Synthesis **2012**, 44, 1293–1303.

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerhard Hilt  
in der Zeit von November 2010 bis Dezember 2014 angefertigt.

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gerhard Hilt für die interessante Aufgabenstellung und die hervorragende Betreuung sowie die vielen Freiheiten, die er mir in der Verfolgung meiner Forschungsinteressen gelassen hat.

Herrn Prof. Dr. J. Michael Gottfried danke ich zum einen dafür, dass er sich als Zweitgutachter dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat, aber insbesondere auch für die fruchtbare Zusammenarbeit, die mir einen Einblick in das Potential Oberflächen-gestützter Reaktionen gewährte. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert für seine Bereitschaft sich als Prüfer zur Verfügung zu stellen und die freundliche Hilfe bei analytischen Fragestellungen durch ihn und die Mitglieder seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Rüdiger Penzel und Christian Lungfiel sei in diesem Zusammenhang gedankt.

Ich bedanke mich bei Lukas Fiebig, Dr. Mathias Schäfer und Prof. Dr. H.-G. Schmalz von der Universität zu Köln für die Zusammenarbeit im Rahmen massenspektrometrischer Experimente.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für die angenehme Zusammenarbeit, die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bedanken. Im Besonderen danke ich Laura Kersten, Anastasia Schmidt, Alexander Nödling, Philipp Röse, Robert Möckel, Felicia Weber, Martin Bohn und Michael Danz, Marion Arndt, Anne Miersch, Florian Erver, Florian Pünner, Anna Paul, Maxie Rambow, Svenja Warratz und nicht zuletzt Natalia Fritzler für die gemeinsame Zeit in der Gruppe. Nerdsen, Philipp und Feli danke ich nochmal für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen ehemaligen Vertiefern und Bachelorstudenten Holger Pletsch, Christopher Pfaff, Henrik Löw, Janis Müller, Christina Poggel, Lukas Zygalski, Marius Klein, HaJo Emmerich und Lukas Millbrodt danke ich für ihre Einsatzbereitschaft und ihr Durchhaltevermögen.

Bei Martina Pfeiffer möchte ich mich auch für die tolle Unterstützung in allen organisatorischen Dingen und ihre freundliche Art bedanken. Auch Carsten Auel sei für die gemeinsame Arbeit in der Betreuung des Masterpraktikums und seine Hilfsbereitschaft in allen erdenklichen Situationen gedankt.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern Dr. X. Xie, Dr. R. Wagner, G. Häde und C. Mischke der NMR-Abteilung, Dr. U. Linne, J. Bamberger und T. Krieg aus der Massenspektrometrie-Abteilung sowie den Mitarbeitern der anderen Serviceabteilungen des Fachbereichs für deren Arbeit, die stets einen reibungslosen Ablauf der Forschungsarbeit ermöglicht.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, und meinen Freunden, die mich während des Studiums und der Promotionszeit unterstützten. Elli danke ich für die gemeinsamen Jahre und ihre Begleitung durch alle Höhen und Tiefen dieser Zeit. Wenn ich Dir für alles danken würde, für das Du es verdient hast, müsste ich nochmal so ein Buch schreiben. Ich liebe Dich.

*In Gedenken an Heinrich Heck*



---

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1 Cobalt-Katalyse im Arbeitskreis Hilt  | 1         |
| 1.2 Ausgewählte Vorarbeiten zur Cobalt-katalysierten <i>Diels-Alder</i> -Reaktion                                   | 3         |
| 1.3 Die Enin-Metathese  | 6         |
| 1.3.1 Enin-Metathese und Diels-Alder-Reaktion   | 8         |
| 1.3.2 Enin-Metathese in Kombination mit Cobalt-katalysierten Umsetzungen  | 11        |
| 1.4 Synthese und Anwendungsgebiete von Poly(phenylen)en   | 12        |
| 1.5 Oberflächen-gestützte Synthese organischer Nanostrukturen   | 17        |
| 1.6 Polycarbonylverbindungen  | 20        |
| 1.6.1 Synthese und Anwendungen von Polycarbonylverbindungen   | 20        |
| 1.6.2 Cobalt-katalysierte Reaktionen zur Darstellung von Synthons für Polycarbonylverbindungen                      | 23        |
| <b>2. Aufgabenstellung</b>  | <b>27</b> |
| 2.1 Synthese von Polycarbonylverbindungen   | 27        |
| 2.2 Synthese aromatischer Bausteine für den Einsatz in Oberflächen-gestützten Reaktionen                            | 27        |
| 2.3 Synthese bifunktionalisierter Bausteine für den Einsatz in der <i>Suzuki</i> -Polykondensation                  | 28        |
| <b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>  | <b>30</b> |
| 3.1 Darstellung von Polycarbonylverbindungen  | 30        |
| 3.1.1 Regiodivergente Synthese von $\beta,\gamma$ -ungesättigten Cyclohexenonen                                     | 30        |
| 3.1.2 Ozonolyse von disubstituierten Cyclohexenonen der Typen <b>7</b> und <b>108</b>                               | 38        |
| 3.1.3 Ozonolysen monosubstituierter Verbindungen der Typen <b>7</b> und <b>108</b> und Folgereaktionen              | 45        |
| 3.1.4 Synthese von Diazoverbindungen aus ausgewählten Vertretern der hergestellten Tri- und Tetracarbonyle          | 51        |
| 3.1.5 Konsekutive Reaktionssequenzen aus Cobalt-katalysierter <i>Diels-Alder</i> -Reaktion und 1,4-Hydrovinylierung | 53        |
| 3.1.6 Synthese und Charakterisierung von Pentaketonen   | 56        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.2      | Darstellung von Brom- und Cyano-funktionalisierten Aromaten als Ausgangsmaterialien für die Oberflächen-gestützte Synthese von Nanostrukturen                        | 60         |
| 3.2.1    | Darstellung Brom-funktionalisierter Terphenyle mittels Cobalt-katalysierter <i>Diels-Alder</i> -Reaktion   | 60         |
| 3.2.2    | Darstellung von 3,3'',5,5''-Tetrabrom- <i>p</i> -terphenyl ( <b>104d</b> ) und dessen Anwendung in der Oberflächen-gestützten Synthese von Nano-Netzwerken           | 69         |
| 3.2.3    | Darstellung höherer Homologer von 4,4''-Dibrom- <i>m</i> -terphenyl ( <b>103c</b> )  | 71         |
| 3.2.3    | Darstellung Cyano-substituierter Analoga von DMTP ( <b>103c</b> ) und des Quaterphenyls <b>153</b>   | 75         |
| 3.3      | Cobalt-katalysierte regiodivergente Synthese bifunktionalisierter Bausteine und deren Anwendung in der Synthese aromatischer Polymere                                | 78         |
| 3.3.1    | Darstellung von Alkyl- und Brom-substituierten Phenylethynylboronsäureestern als Dienophile für den Einsatz in der Cobalt-katalysierten <i>Diels-Alder</i> -Reaktion | 79         |
| 3.3.2    | Alkyl- und Brom-substituierte Phenylacetylene zur Erzeugung von Dienen für den Einsatz in der Cobalt-katalysierten <i>Diels-Alder</i> -Reaktion                      | 81         |
| 3.3.4    | Einsatz ausgewählter Monomere in der Synthese von Poly(phenylen)en mittels <i>Suzuki</i> -Polykondensation   | 87         |
| 3.3.5    | Synthese von Brom-funktionalisierten aromatischen Boronsäureestern ohne Erzeugung von Regioisomeren  | 94         |
| 3.3.6    | Studien zur Darstellung von Graphen-Nanobändern aus ausgewählten Polymervorläufern   | 104        |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil</b>  | <b>117</b> |
| 5.1      | Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel   | 117        |
| 5.2      | Allgemeine Arbeitsvorschriften   | 120        |
| 5.3      | Reaktionen zur Darstellung von $\beta,\gamma$ -ungesättigten Cyclohexenonen  | 124        |
| 5.4      | Diels-Alder/1,4-Hydrovinylierungssequenzen   | 140        |
| 5.5      | Ozonolyse $\beta,\gamma$ -ungesättigter Cyclohexenone zur Darstellung von 1,3,6-Tricarbonylen  | 147        |
| 5.6      | Ozonolysen zur Darstellung von Tetra- und Pentacarbonylderivaten   | 160        |



---

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 5.7       | Sequenzen von Ozonolyse und Wittig-Reaktion zur Darstellung von Tri- und Tetracarbonylderivaten                                    | 169        |
| 5.8       | Kondensationen von $\beta$ -Ketoaldehyden mit primären und sekundären Aminen   | 177        |
| 5.9       | Diazotierungen von Tri- und Tetracarbonylderivaten   | 179        |
| 5.10      | Darstellung von Halogen-substituierten Aromaten mittels Enin-Metathese/Diels-Alder/Oxidation-Sequenzen                             | 183        |
| 5.11      | Kreuzkupplungen zur Darstellung von Halogen- oder Nitril-substituierten Ter-, Quater-, Quinque- und Septiphenyl-Derivaten          | 189        |
| 5.12      | Darstellung alkylsubstituierter Alkynylboronsäureester   | 194        |
| 5.13      | Darstellung von alkyl- und Brom-substituierten Phenylacetylenen  | 206        |
| 5.14      | Darstellung von Brom-substituierten Alkynylboronsäureestern  | 214        |
| 5.15      | Darstellung von aromatischen Brom-substituierten Boronsäure-estern mittels Enin-Metathese/ <i>Diels-Alder</i> /Oxidation-Sequenzen | 216        |
| 5.16      | Darstellung von Poly(phenylen)en mittels <i>Suzuki</i> -Polykondensation   | 230        |
| <b>6.</b> | <b>Anhang</b>  | <b>239</b> |
| 6.1       | NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen   | 239        |
| 6.2       | Chromatogramme und Massenverteilungen der Poly(phenylen)e <b>Poly-191b/c</b>   | 249        |
| 6.3       | Photoabsorptions- und Photoemissionsspektren der Polymere <b>Poly-106a-d</b> und <b>Poly-107a-d</b>                                | 261        |
| 6.4       | Details zum Massenspektrum vom <b>Poly-191b</b>  | 263        |
| 6.5       | Summary and Outlook  | 265        |
| 6.6       | Abkürzungsverzeichnis  | 271        |
| 6.7       | Literatur  | 273        |



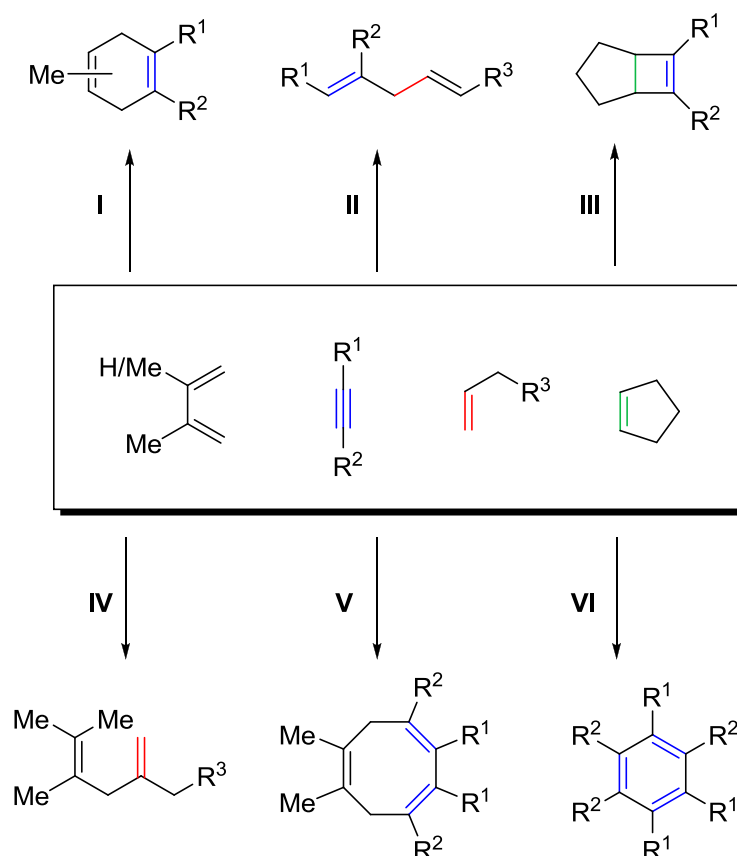




# 1. Einleitung

## 1.1 Cobalt-Katalyse im Arbeitskreis Hilt

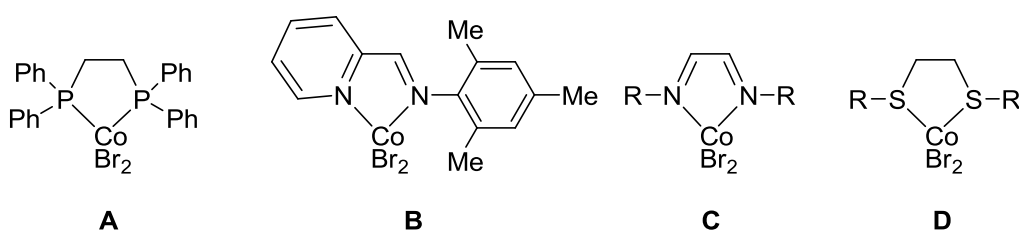
Ein zentrales Thema der Forschungsarbeit in unserer Arbeitsgruppe ist die atomökonomische Synthese von organischen Verbindungen aus ungesättigten Startmaterialien wie Alkenen, 1,3-Butadienen und Alkinen mittels Cobalt-Katalyse. Das Portfolio<sup>[1]</sup> der wichtigsten in der Vergangenheit realisierten Reaktionen umfasst [4+2]-Cycloadditionen (CA) zwischen 1,3-Butadienen und Alkinen (**I**),<sup>[2]</sup> Alder-En Reaktionen zwischen Alkenen und Alkinen (**II**),<sup>[3]</sup> [2+2]-CA zwischen gespannten Alkenen und Alkinen (**III**),<sup>[3b,4]</sup> 1,4-Hydrovinylierungen von 1,3-Butadienen mit Alkenen (**IV**),<sup>[5]</sup> [2+2+2]-CA zwischen Alkinen (**V**),<sup>[6]</sup> und [4+2+2]-CA zwischen einem 1,3-Butadien und zwei Alkinen (**VI**)<sup>[7]</sup> (Schema 1).



**Schema 1:** Portfolio Cobalt-katalysierter Reaktionen nach Hilt.

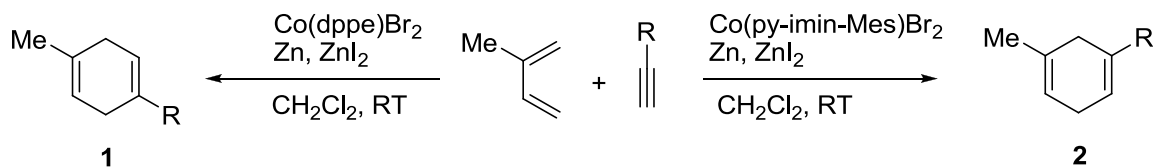
Das dabei verwendete Katalysatorsystem baut auf vorangegangene Arbeiten von *Mark Lautens*<sup>[8]</sup> auf und besteht aus einem Cobalt(II)-Präkatalysator, der Lewis-Säure Zinkiodid und Zink als Reduktionsmittel, das die katalytisch aktive Co(I)-Spezies generiert. Die meisten der genannten Reaktionen (Typen **I**, **II**, **III** und **IV**) werden von Cobalt(II)-

Bisphosphinkomplexen vom Bis(diphenylphosphino)ethan- (dppe) bzw. Bis(diphenylphosphino)propan-Typ (dppp) vermittelt. Es bedarf zumeist nur der Variation der Startmaterialien, um einen neuen Reaktionspfad zu beschreiten. Eine weitere wichtige Ligandenklasse für die beschriebenen Umsetzungen sind 2-Pyridylmethaniminliganden, die [4+2]- und [4+2+2]-CA (Typen **I** und **V**) ermöglichen. Für Cyclotrimerisierungen von Alkinen (**VI**) wird nicht zwangsläufig ein Ligand am Cobaltzentrum benötigt, aber es kann durch Verwendung von Diimin-<sup>[9]</sup> und Disulfidliganden<sup>[10]</sup> Einfluss auf Regioselektivität und Reaktionsdauer genommen werden. Die wichtigsten Vertreter der angewendeten Cobalt-Präkatalysatoren sind in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1:** Ausgewählte Cobalt-Präkatalysatoren: Bis(diphenylphosphino)ethandibromidocobalt(II) ( $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$ , **A**), *N*-Mesitylpyridin-2-ylmethanimindibromidocobalt(II) ( $\text{Co}(\text{py-imin-Mes})\text{Br}_2$ , **B**), Komplexe vom Diimin-Typ (**C**) und vom Disulfid-Typ (**D**).

Für diese Arbeit sind die Präkatalysatoren  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (**A**) und  $\text{Co}(\text{py-imin-Mes})\text{Br}_2$  (**B**) von besonderer Wichtigkeit, mit ihnen lässt sich die Regioselektivität der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion unsymmetrisch substituierter Startmaterialien steuern. Während Komplex **A** bevorzugt das 1,4-substituierte Cyclohexadien **1** generiert, erzeugt Katalysator **B** das 1,3-substituierte Dien **2** als Hauptprodukt.



**Schema 2:** Regioselektivität der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion zwischen Isopren und terminalen Alkinen.

Die dihydroaromatischen Cycloaddukte (**1**, **2**) werden zumeist in direkt anschließenden Folgeschritten weiter umgesetzt, da sie an Luft relativ unbeständig sind und sich leicht mit Dichlordicyanobenzochinon (DDQ) zu den korrespondierenden Aromaten, die wertvolle Synthesebausteine sind, umsetzen lassen. Wie bei den meisten der genannten Reaktionen ist die Regioselektivität der *Diels-Alder*-Reaktion darüber hinaus vom sterischen Anspruch der

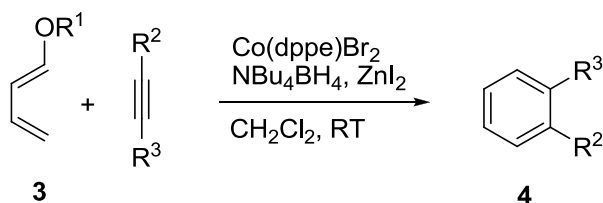
Substituenten an den einzelnen Substraten abhängig und umso ausgeprägter, je größer der Unterschied in ihrem sterischen Anspruch ist. Im Gegensatz zu **B** vermittelt Katalysator **A** zusätzlich auch die 1,4-Hydrovinylierung von 1,3-Butadienen, welche die zweite Cobalt-katalysierte Reaktion darstellt, die im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung ist.

In jüngerer Vergangenheit wurden darüber hinaus einige weitere Cobalt-katalysierte Reaktionen bzw. weitere Ausarbeitungen dieser Reaktionen realisiert. Dazu gehören z.B. die 1,4-Hydrovinylierung umgekehrter Regioselektivität,<sup>[11]</sup> die 1,4-Hydrobutadienylierung von 2,3-Dimethylbutadien mit 1-Aryl-1,3-butadienen,<sup>[1]</sup> die Benzanellierung konjugierter Enine<sup>[12]</sup> und Isomerisierungsreaktionen terminaler 1,3-Diene zu (Z)-1,3-Dienen oder (2Z,4E)-Dienen.<sup>[13]</sup>

## 1.2 Ausgewählte Vorarbeiten zur Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion

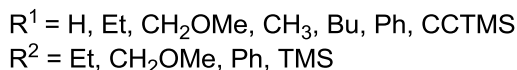
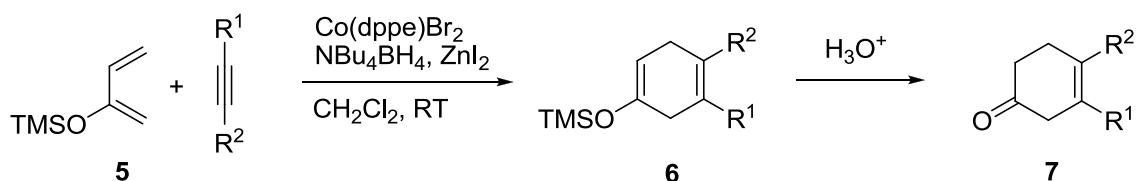
Die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion bildet das zentrale Thema der vorliegenden Arbeit, daher sollen im Folgenden einige zugrundeliegende Untersuchungen kurz vorgestellt werden. Zumal der Mechanismus der Reaktion bereits in anderen Publikationen<sup>[14]</sup> und zahlreichen Abschlussarbeiten<sup>[15]</sup> besprochen wurde, soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden.

Während klassische *Diels-Alder*-Reaktionen nicht aktivierter Substrate aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO der Reaktionspartner einer hohen Aktivierungsenergie bedürfen, zeichnet sich die Cobalt-katalysierte Variante durch ihre milden Reaktionsbedingungen aus, wodurch sie eine relativ große Bandbreite an funktionellen Gruppen toleriert. *Smolko* konnte zeigen, dass Sauerstoff-substituierte 1,3-Diene wie z.B. Methoxy- oder Trimethylsilyloxy-1,3-butadien hervorragende Substrate für diese Reaktion sind.<sup>[16]</sup> Dabei liefern die 1-substituierten Diene (**3**) unter Eliminierung von Methanol bzw. Trimethylsilanol direkt die entsprechenden Aromaten (**4**), während die dihydroaromatischen Zwischenprodukte nicht detektiert werden konnten (Schema 3).



**Schema 3:** Neutrale *Diels-Alder*-Reaktionen von 1-Methoxy- und 1-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien mit verschiedenen Alkinen.

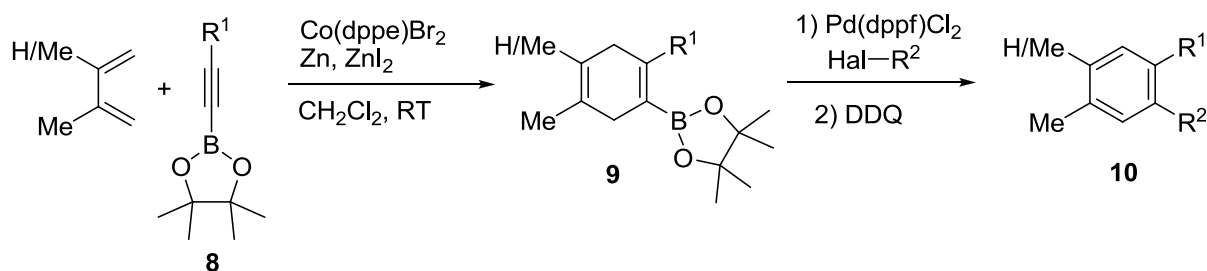
Für die entsprechenden 2-substituierten Diene ist diese Eliminierung weit weniger stark ausgeprägt und es ist möglich die entsprechenden 1,4-Cyclohexadiene (**6**) zu isolieren. 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (**5**) lieferte in dieser Reaktion sehr gute Ausbeuten und bessere Regioselektivitäten als das Methoxyderivat und es ist leicht möglich durch anschließende saure Hydrolyse des Vinylethers **6** die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Cyclohexenone **7** zu erhalten (Schema 4), die auch im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind.



**Schema 4:** Neutrale *Diels-Alder*-Reaktionen von 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (**5**) mit verschiedenen Alkinen und anschließende Hydrolyse zur Carbonylverbindung **7**.

Weiter konnte *Smolko* zeigen, dass Alkinylnpinakolboronsäureester **8** sehr gute Dienophile für die Cobalt katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion sind.<sup>[17]</sup> Die entstehenden Vinylboronsäureester **9** wurden in hohen Ausbeuten erhalten und sind wertvolle Synthesebausteine für anschließende Transformationen. So konnten in einer dreistufigen Synthesesequenz aus Cycloaddition, *Suzuki*-Kreuzkupplung und DDQ-Oxidation polyfunktionalisierte Benzolderivate **10** erhalten werden (Schema 5).

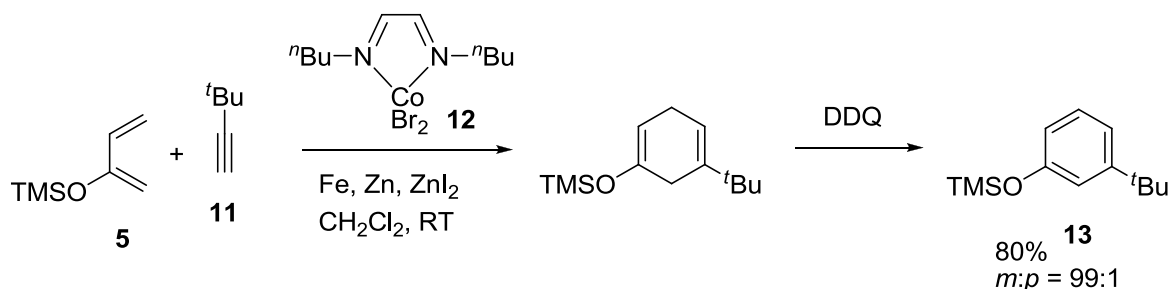




$\text{R}^1$  = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Thienyl  
 $\text{R}^2$  = Alkenyl, Alkyl, Aryl, Pyridyl

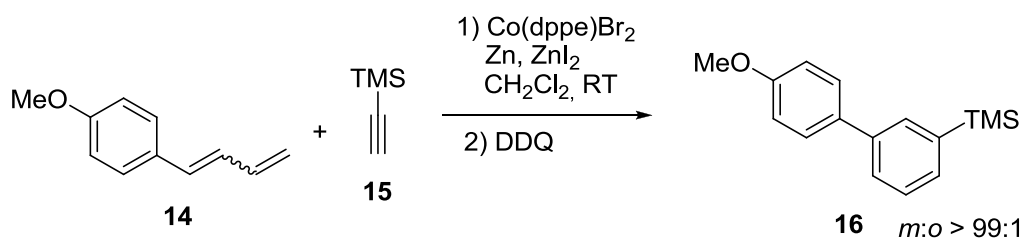
**Schema 5:** Alkynylboronsäureester in der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion mit anschließender Kreuzkupplung und Oxidation zum Aromaten.

Im Jahr 2006 konnte *Janikowski* durch Variation des Liganden am Cobalt für viele Substrate die Regioselektivität der Reaktion fast vollständig umkehren. Neben dem schon beschriebenen Komplex **B** zeigte auch der Komplex **12** vom Diimin-Typ (**C**) sehr gute Selektivitäten für das 1,3-substituierte Cyclohexadien (Schema 6). Die Reaktion zwischen Dien **5** und *tert*-Butylacetylen (**11**) lieferte nach Oxidation mit DDQ den *meta*-substituierten Trimethylsilylarylether **13** in 80% Ausbeute und exzellenter Regioselektivität.<sup>[2b]</sup>



**Schema 6:** *Meta*-selektive *Diels-Alder*-Reaktion zwischen Dien **5** und *tert*-Butylacetylen (**11**) und anschließende Oxidation zum Phenolderivat **13**.

Allerdings können auch unter Verwendung von Komplex **A** *meta*-substituierte Benzole erzeugt werden. *Danz* untersuchte eingehend die Reaktion 1-substituierter 1,3-Butadiene mit terminalen und internen Alkinen unter Katalyse mit  $\text{Co(dppe)Br}_2$  (**A**) mit anschließender DDQ-Oxidation. Dabei wurden bei Einsatz terminaler Alkine in hohen Ausbeuten und exzellenter Regioselektivität die *meta*-substituierten Produkte erhalten. So lieferte beispielsweise die Reaktion zwischen 4-Methoxyphenyl-1,3-butadien (**14**) und Trimethylsilylacetylen (**15**) das Biphenyl **16** in 87% Ausbeute mit einer Selektivität von >99:1 für das 1,3-substituierte Produkt (Schema 7).



**Schema 7:** Reaktion zwischen dem terminalen 1,3-Dien **14** und TMS-Acetylen **15** unter Bildung des *meta*-substituierten Benzolderivats **16**.

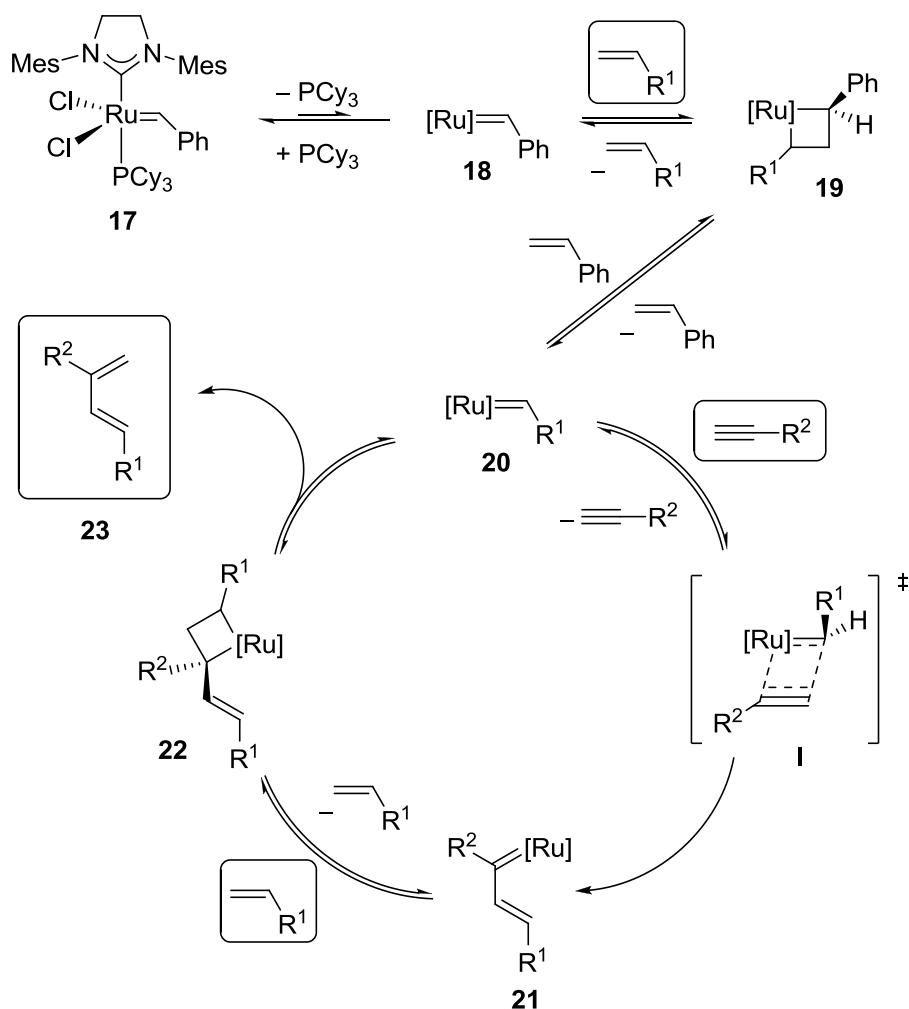
Interne Alkine lieferten ebenfalls gute Ausbeuten, allerdings war in diesen Fällen die Regioselektivität der Reaktion stark vom sterischen Anspruch der Substituenten am Alkin abhängig.<sup>[18]</sup>

### 1.3 Die Enin-Metathese

Metathesereaktionen zwischen zwei Alkenen oder zwischen zwei Alkinen sind seit der Entdeckung dieser Reaktionstypen und der steten Weiterentwicklung der Katalysatoren durch bedeutende Chemiker wie *Robert Grubbs*, *Richard Schrock* oder auch *Alois Fürstner* zu wichtigen Werkzeugen der organischen Chemie geworden.<sup>[19]</sup> Die Bedeutung dieser Reaktionen manifestiert sich in unzähligen Anwendungen sowohl in der Naturstoffsynthese<sup>[20]</sup> als auch in der großtechnischen Herstellung von Polymeren mittels Ringöffnungsmetathesepolymerisation cyclischer Alkene.<sup>[21]</sup> Nicht zuletzt die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2005 an *Grubbs*, *Schrock* und *Chauvin* verdeutlicht den Stellenwert von Metathesereaktionen unter den Methoden der organischen Synthese. Die Enin-Kreuzmetathese ist dabei ein Sonderfall, bei dem durch Umverteilung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen zwischen einem Alken und einem Alkin 1,3-Butadiene erzeugt werden.

Die Reaktion zwischen einem Wolframcarbonyl-Carbenkomplex und Phenylacetylen wurde erstmals 1980 von *Katz* im Zusammenhang mit der Polymerisation cyclischer Alkene beobachtet.<sup>[22]</sup> Als Methode zur Synthese von 1,3-Dienen wurde die Enin-Metathese von terminalen Alkenen und Alkinen 1997 durch *Blecher*<sup>[23]</sup> vorgestellt und nur wenige Monate später eine Variante mit Ethen durch *Mori*<sup>[24]</sup> erweitert, bei der auch interne Alkine als Substrate dienen können. Der Reaktionsmechanismus der Enin-Metathese verläuft ähnlich dem *Chauvin*-Mechanismus der Olefin-Metathese über [2+2]-CA und [2+2]-Cycloreversion (CR), ist allerdings deutlich komplizierter als dieser, da mehr Intermediate auftreten und

unterschiedliche Formen der Metathese involviert sind. Eine eingehende mechanistische Betrachtung der durch *Grubbs* Ruthenium-Carbenkomplexe katalysierten Reaktion auf Basis von DFT-Rechnungen wurde 2005 von *Straub* und *Lippstreu* vorgestellt,<sup>[25]</sup> daneben wurden weitere mechanistische und synthetische Studien von *Diver* angestellt.<sup>[26]</sup> Ein vereinfachter Mechanismus ausgehend vom *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation (*Grubbs* II) (**17**) ist in Schema 8 dargestellt. Im ersten Schritt wird durch Dissoziation des Phosphinliganden die katalytisch aktive 14 VE Spezies **18** erzeugt, die in einer [2+2]-CA das Ruthenacyclobutan **19** bildet. In einer [2+2]-CR wird der Alkylidenkomplex **20** unter Abspaltung von Styrol erzeugt, an den die Alkin Komponente zunächst koordiniert. Aus dem Alkin- $\pi$ -Komplex bildet sich über den Übergangszustand **I** irreversibel das Vinylcarben **21** aus. In diesem Schritt wird ebenso unter kinetischer Kontrolle die Regioselektivität der Reaktion bestimmt.



**Schema 8:** Mechanismus der Enin-Kreuzmetathese zwischen terminalen Alkenen und Alkinen.

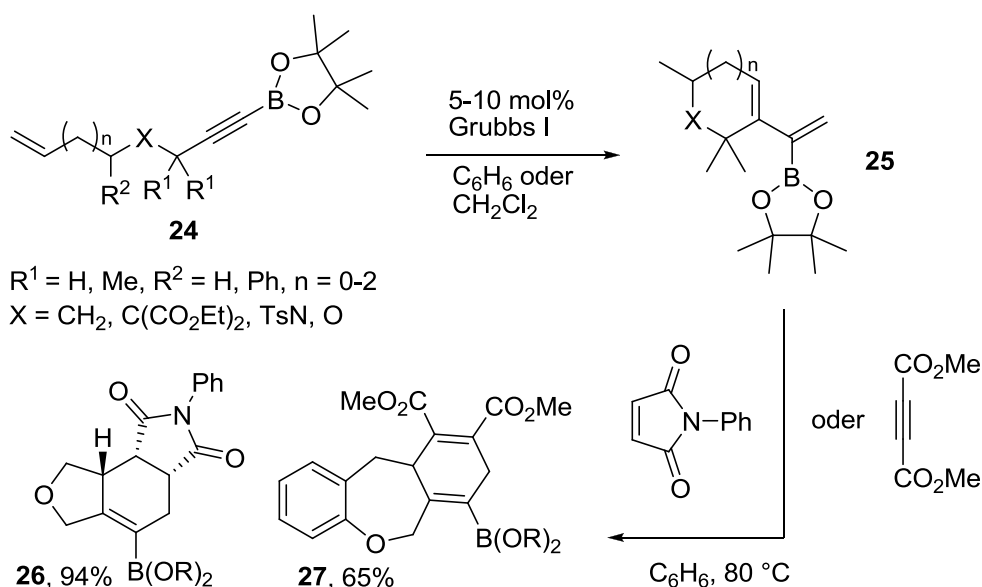
Die DFT-Berechnungen von *Straub* legen nahe, dass ein Metallacyclobuten aufgrund seiner hohen Energie nicht als Intermediat des Katalysezyklus auftritt. Das Vinylcarben **21** reagiert in einer erneuten [2+2]-CA mit einem Alken zum Vinylruthenacyclobutan **22** das unter [2+2]-CR das 1,3-substituierte 1,3-Butadien **23** freisetzt und die Alkylidenspezies **20** zurückbildet. Die Insertion des Alkins in die Ruthenium-Kohlenstoff Doppelbindung und die [2+2]-CR des Vinylruthenacyclobutans **22** weisen dabei vergleichbar hohe intrinsische Barrieren auf und können demnach den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion ausmachen.

Die Enin-Metathese findet insbesondere in der Totalsynthese und der Synthese heterocyclischer und bioaktiver Moleküle als intramolekulare Ringschlussmetathese immer breitere Anwendung.<sup>[27]</sup>

### 1.3.1 Enin-Metathese und Diels-Alder-Reaktion

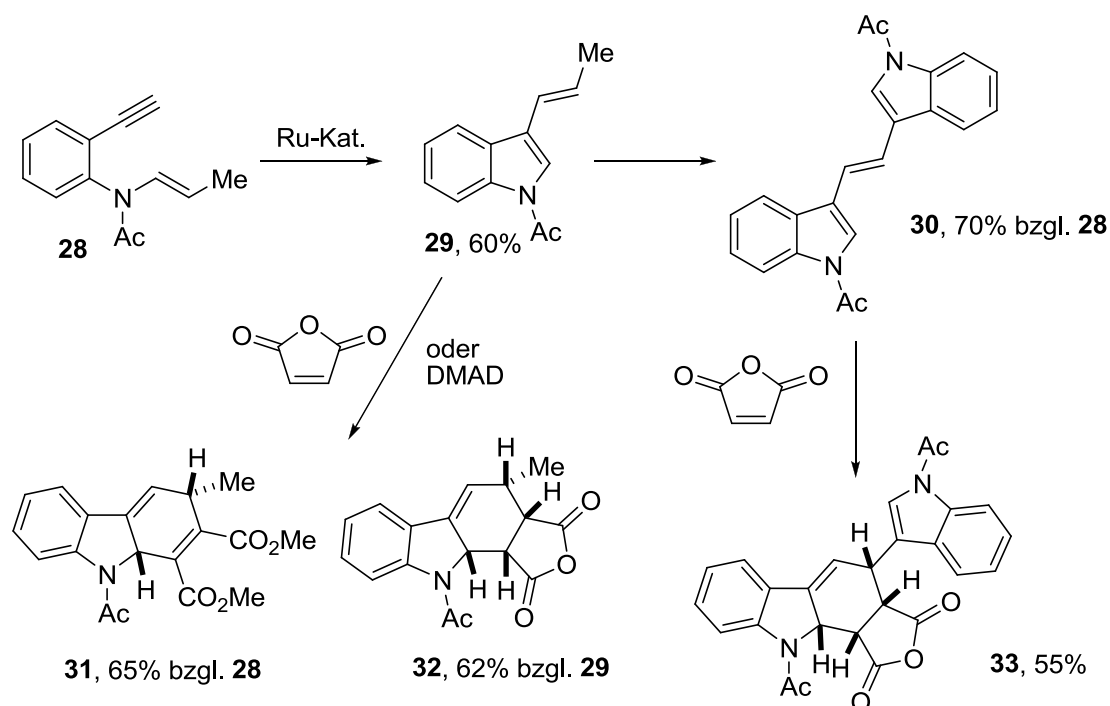
Die Enin-Metathese generiert auf atomökonomische Weise 1,3-Diene, die sehr wertvolle Synthesebausteine der organischen Chemie sind und insbesondere in der *Diels-Alder*-Reaktion seit vielen Jahrzehnten eine breite Anwendung finden. Die *Diels-Alder*-Reaktion verläuft ebenso atomökonomisch und zumeist hoch stereoselektiv, was diese beiden Reaktionen zu idealen Partnern in der Planung effektiver Synthesesequenzen macht, die oft in Eintopfverfahren und Tandemreaktionen realisiert werden können. Dieses Potenzial wurde bereits kurz nach der Entwicklung der Enin-Metathese von vielen synthetisch arbeitenden Arbeitsgruppen erkannt und angewendet.<sup>[28]</sup>

Bei Novartis hat die Forschungsgruppe um *Johanne Renaud* im Jahr 2000 die intramolekulare Enin-Metathese von Alkynylboronsäureestern **24** untersucht.<sup>[29]</sup> Die dabei entstandenen Boronsäureester-funktionalisierten, hochsubstituierten Diene **25** wurden in hohen Ausbeuten erhalten, waren aber mitunter instabil in Substanz und wurden deshalb direkt in *Diels-Alder*-Reaktionen mit *N*-Phenylmaleimid oder Dimethyacetylendicarboxylat (DMAD) unter thermischen Bedingungen oder *Lewis*-Säure Katalyse weiterverarbeitet (Schema 9). Mit dieser Methode konnten komplexe Vinylboronsäureester wie **26** und **27** in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden.



**Schema 9:** Enin/DA-Sequenz zur Erzeugung komplexer Vinylboronsäureester **26** und **27**.

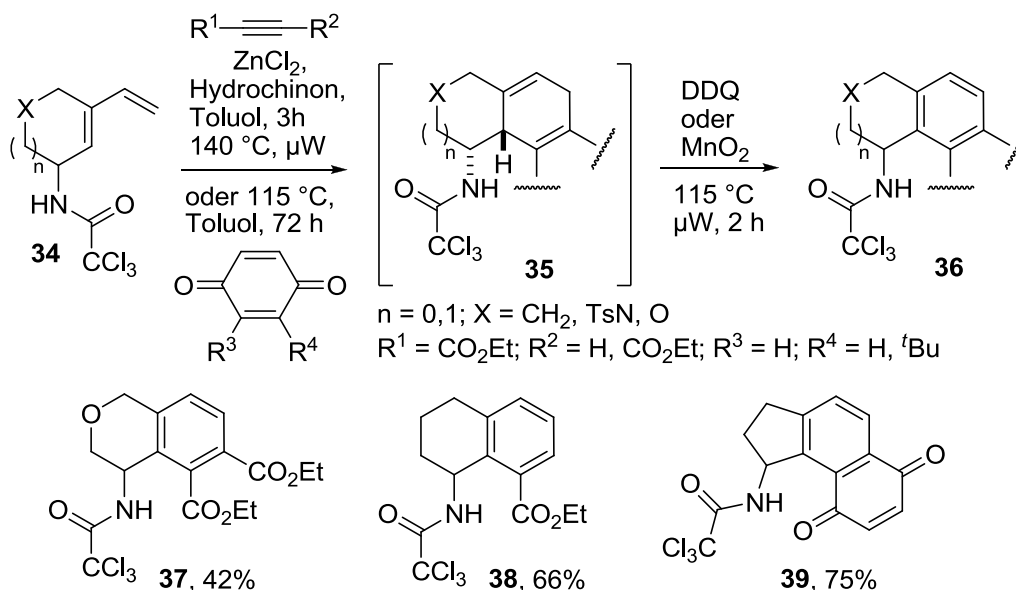
Ein weiteres Beispiel für die effiziente Kombination von *Diels-Alder*-Reaktion und Enin-Metathese lieferte die Arbeitsgruppe von Pérez-Catells im Jahr 2004. Sie präsentierten Tandem-Reaktionssequenzen einer Bandbreite an einfach zugänglichen Eninen zur Darstellung komplexer polycyclischer Verbindungen.<sup>[30]</sup>



**Schema 10:** Enin-Metathese bzw. Tandem-Enin-Dien-Metathese und anschließende *Diels-Alder*-Reaktionen nach Pérez-Catells.

Ein interessantes Beispiel aus dieser Arbeit verwendet das Enin **28**, das abhängig von Katalysator, Reaktionszeit und Verdünnung entweder das Vinylindol **29** in 60% oder in einer Enin-Dien-Metathesesequenz das Ethylenbis(indol) **30** in 70% Ausbeute erzeugt (Schema 10). Mittels *Diels-Alder*-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid oder DMAD konnten aus diesen Produkten diastereoselektiv die Produkte **31-33** in guten Ausbeuten erhalten werden, wobei sich nur im Falle von **31** ein Eintopfverfahren realisieren ließ, da die anderen beiden Verbindungen ein chromatographisch nicht trennbares Gemisch bildeten.

In den letzten Jahren hat insbesondere die Arbeitsgruppe von *Sutherland* Sequenzen von Enin-Metathese und *Diels-Alder*-Reaktion kombiniert, um schnell und effizient amino-substituierte Carbocyclen aufzubauen, die in der Synthese von Naturstoffen und Grundgerüsten pharmazeutischer Substanzen Anwendung finden.<sup>[31]</sup> Sie stellten 2013 eine variable Methode zur Synthese von amino-substituierten Indanen und Tetralinen vor.<sup>[32]</sup> Dabei wurde mittels *Overman*-Umlagerung und Enin-Ringschlussmetathese eine Bandbreite an amino-substituierten Dienen des Typs **34** aufgebaut, die in einer Eintopf-Tandemsynthese aus *Diels-Alder*-Reaktion zu Intermediaten **35** und anschließender Oxidation zu Produkten vom Typ **36** umgesetzt wurden (Schema 11).



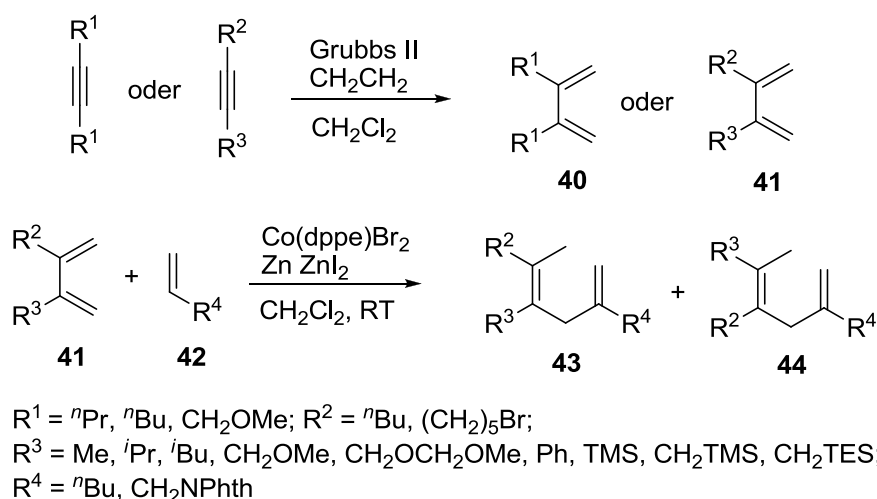
**Schema 11:** Synthese von Amino-substituierten Indanen und Tetralinen nach *Sutherland*.

Dabei wurden Ausbeuten von 42-75% für 14 verschiedene Produkte erreicht, beispielhaft seien hier die Verbindungen **37-39** gezeigt. Als Dienophile eigneten sich neben den dargestellten Alkin- und Benzochinonderivaten auch elektronenarme Nitrile und Di-*tert*-butylazodicarboxylat, die den Zugang zu heteroaromatischen Analoga ermöglichten.

### 1.3.2 Enin-Metathese in Kombination mit Cobalt-katalysierten Umsetzungen

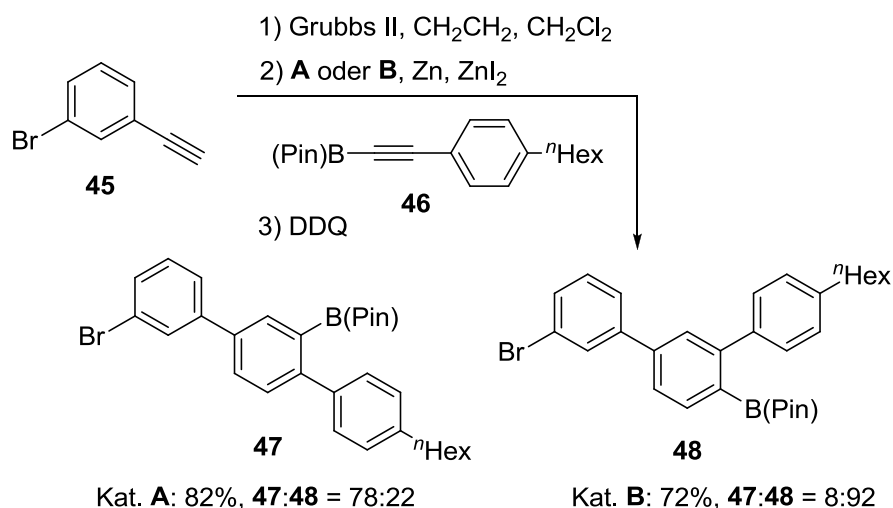
In unserer Arbeitsgruppe wurde vor allem die Enin-Metathese nach *Mori* unter Einsatz von Ethen angewandt, um 1,3-Butadiene als Edukte für die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion oder die 1,4-Hydrovinylierung herzustellen. *Roesner* setzte die Enin-Metathese zur Synthese symmetrischer (**40**) und unsymmetrischer 2,3-disubstituierter 1,3-Diene **41** ein,<sup>[33]</sup> die wiederum in der 1,4-Hydrovinylierung umgesetzt wurden (Schema 12).

Während die 1,4-Hydrovinylierung der symmetrischen Diene **40** in hohen Ausbeuten verlief und keine Regioisomere gebildet wurden, verlief die Umsetzung von unsymmetrischen Dienen **41** mit geringer Regioselektivität, so dass stets Gemische von **43** und **44** erhalten wurden. Wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten eingesetzt wurden, sind zudem meist nur moderate Ausbeuten der Hydrovinylierungsprodukte erhalten worden.



**Schema 12:** Enin-Metathese zur Darstellung von 2,3-disubstituierten Dienen **40** und **41** für den Einsatz in der 1,4-Hydrovinylierung.

Es stellte sich allerdings schnell heraus, dass die Enin-Metathese und die Cobalt-katalysierten Reaktionen hervorragende Kompatibilität aufweisen, da sie im gleichen Lösungsmittel durchgeführt werden können und der Rutheniumkatalysator die Cobalt-katalysierte Reaktion nicht beeinflusst. Daher ist es leicht möglich diese Transformationen im Sinne einer Eintopfreaktion zu verbinden. *Michael Danz* zeigte, dass sich auf diese Weise aromatische Verbindungen flexibel in einer Dreikomponentenreaktion aufbauen lassen.<sup>[34]</sup> Mitunter konnte



**Schema 13:** Regiodivergender Aufbau bifunktionalisierter Terphenyle mittels Dreikomponentensynthese.

3-Bromphenylacetylen (**45**) mit Ethen und dem Alkynylboronsäureester **46** in sehr guten Ausbeuten zu den bifunktionalisierten Terphenylen **47** und **48** umgesetzt werden (Schema 13). Mit den Cobalt-Katalysatoren **A** und **B** konnte dabei gesteuert werden, ob das lineare oder das gewinkelte Produkt bevorzugt erzeugt wird. Derartige Bausteine sind Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Poly(phenylen)en mittels *Suzuki*-Polykondensation und die Synthese und der Einsatz derartiger Verbindungen in Polymerisationsreaktionen bildet ein zentrales Thema dieser Arbeit.

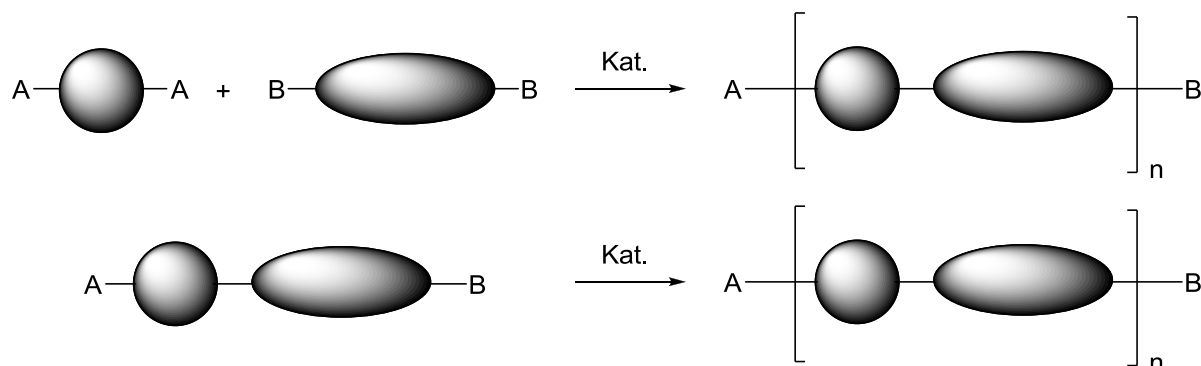
## 1.4 Synthese und Anwendungsgebiete von Poly(phenylen)en

Ebenso wie die im vorangegangenen Abschnitt angesprochenen Metathesereaktionen sind Übergangsmetall- und insbesondere Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen ein besonderer Meilenstein unter den Methoden der modernen organischen Synthese. Auch die Wegbereiter dieser Disziplin *Ei-ichi Negishi*, *Richard Heck* und *Akira Suzuki* wurden für die Entwicklung der nach ihnen benannten Reaktionen im Jahr 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Die Bandbreite der Anwendungen von CC- und CN-Kreuzkupplungen reicht von der Synthese komplexer Naturstoffe über supramolekulare Strukturen bis hin zur Materialforschung.<sup>[35]</sup>

In der Synthese aromatischer Polymere ist der effiziente Aufbau von Aryl-Aryl CC-Bindungen grundlegend für hohe Ausbeuten und Molekulargewichte der gewünschten



Produkte. Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen bilden demnach einen Schlüsselschritt für die Erzeugung von Poly(arylen)en. Dabei lassen sich die Produkte auf unterschiedliche Weisen realisieren.



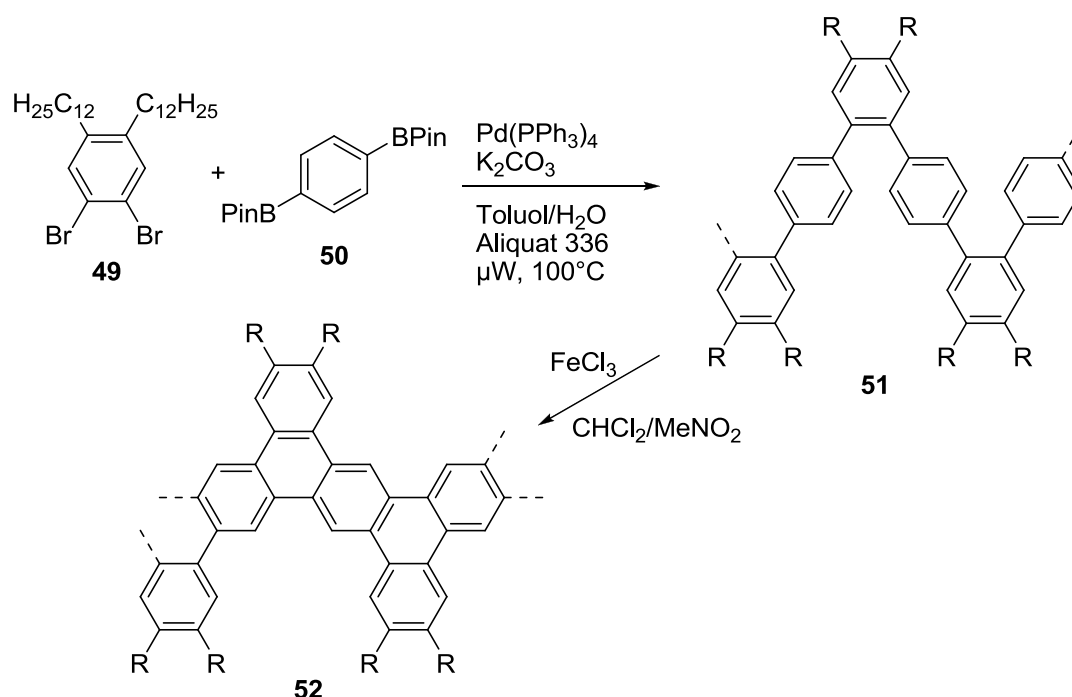
**Schema 14:** AA/BB-Ansatz (oben) und AB-Ansatz (unten) für die Darstellung von Polymeren mittels Kreuzkupplungsreaktionen.

Der AA/BB-Ansatz erzeugt Poly(arylen)e durch Polymerisation zweier Monomere, in denen die zu kuppelnde Funktionalität jeweils doppelt vorhanden ist, während der AB-Ansatz ein bifunktionalisiertes Monomer verwendet (Schema 14). Hierbei ist der AA/BB-Ansatz für die Synthese regioregulärer Polymere auf die Verwendung symmetrischer Monomere beschränkt, während sich im A/B-Ansatz auch unsymmetrische Monomere einsetzen lassen.<sup>[36]</sup> Der A/B-Ansatz besitzt zusätzlich noch den Vorteil, dass üblicherweise höhere Molekulargewichte gemäß Carothers Gleichung<sup>[37]</sup> erreicht werden können, da eine intrinsische Ausgeglichenheit der verwendeten Funktionalitäten besteht. Es kann zudem anstatt einer normalen Polykondensation ein Kettenwachstumsmechanismus realisiert werden, der zu geringeren Polydispersitäten PD der erhaltenen Produkte führt.<sup>[38]</sup> Der AA/BB-Ansatz ist im Allgemeinen leichter zu realisieren, da die verwendeten Monomere einfacher zu synthetisieren sind. Der AB-Ansatz war in der Vergangenheit auf den Einsatz relativ einfacher Monomere vom Benzol-,<sup>[39]</sup> Naphthalin-<sup>[40]</sup> oder Fluoren-Typ<sup>[38a,b,e]</sup> beschränkt, da es an einer Methodik für den effizienten Aufbau komplexerer bifunktionaler Bausteine für den Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen mangelte. Da zinkorganische und Grignard-Funktionalitäten aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Hydrolyseempfindlichkeit nur schwer in komplexere Bausteine eingebaut werden können, beschränkt sich dieser Ansatz auf die Herstellung Brom- und Boronsäureester-funktionalisierter Monomere (analog Schema 13) für den Einsatz in der *Suzuki*-Polykondensation.

Die einfachste und zuerst erforschte Klasse von Poly(phenylen)en sind die stabförmigen und rigiden Poly(*para*-phenylen)e (PPPs), die Ende der 1980er Jahre das Interesse verschiedener Forschungsgruppen weckten, als moderne Kreuzkupplungsmethoden erstmals den Weg zu derartigen Strukturen bereiteten.<sup>[36]</sup> Seit dieser Zeit wurden Poly(phenylen)e ausgiebig erforscht und aufgrund ihrer elektrolumineszenten Eigenschaften in Leuchtdioden<sup>[41]</sup> und anderen optoelektronischen Bauteilen angewendet.<sup>[42]</sup>

Insbesondere die Arbeitsgruppe von Müllen besitzt große Expertise auf dem Gebiet der Synthese von Poly(phenylen)en und deren Anwendung in der Synthese von Nanographenen und Graphen-Nanobändern (GNRs),<sup>[43]</sup> die wiederum ein hohes Anwendungspotential auf Gebieten der Nanotechnologie besitzen, z.B. in der Herstellung von elektronischen Bauteilen wie Nanotransistoren.<sup>[44]</sup>

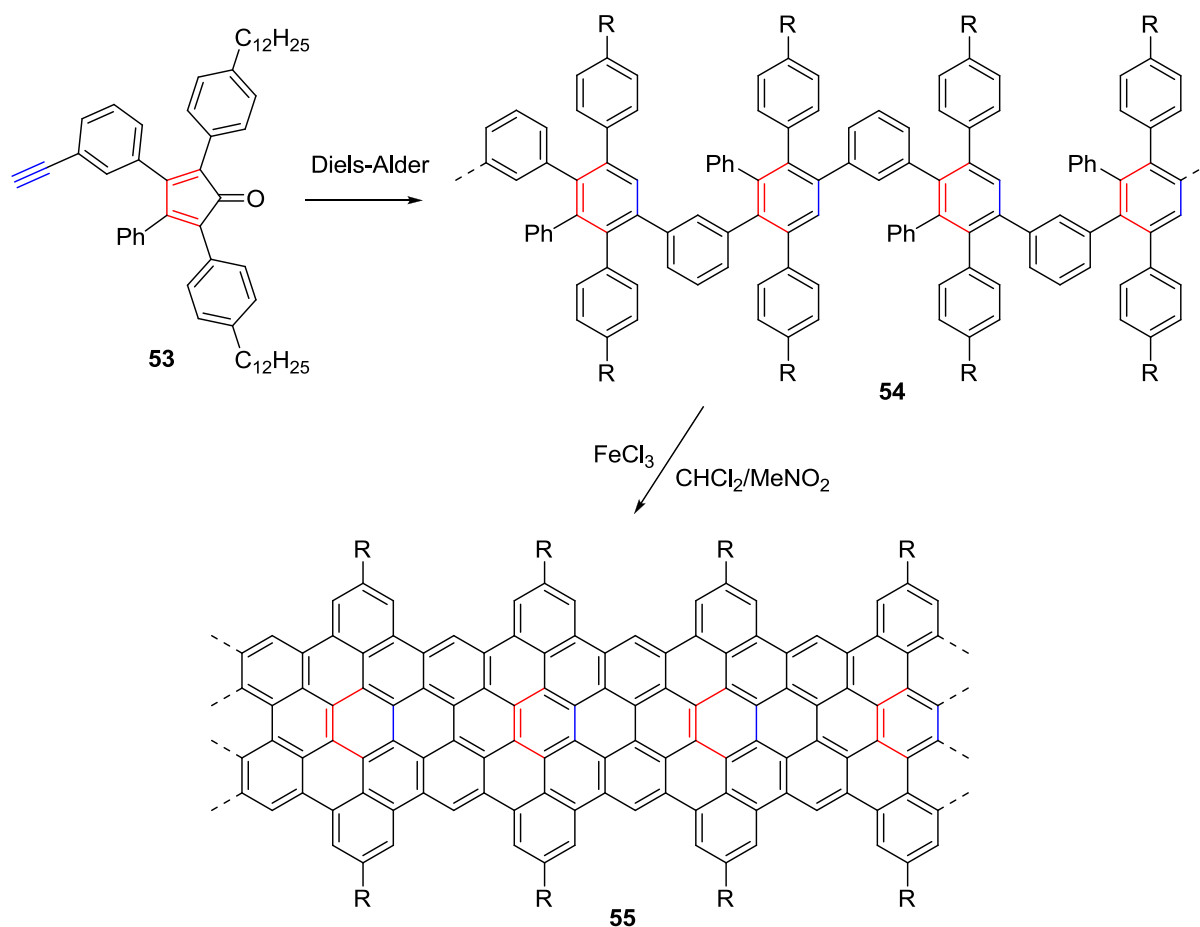
Dabei setzt die Arbeitsgruppe zum einen auf den Einsatz der *Suzuki*-Polykondensation vom AA/BB-Typ (Schema 15).<sup>[45]</sup> Das Dibrombenzol **49** und der Diboronsäureester **50** wurden in einer *Suzuki*-Polykondensation zum Poly(phenylen) **51** umgesetzt. Dieses konnte in einer Oxidation mit Eisen(III)-chlorid in das GNR **52** überführt werden. Derartige oxidative aromatische Kupplungen werden in der Literatur oftmals als *Scholl*-Reaktionen bezeichnet.<sup>[46]</sup>



**Schema 15:** Darstellung eines Graphen-Nanobandes (**52**) mittels *Suzuki*-Polykondensation und Cyclodehydrogenierung nach Müllen.

Zum anderen verfolgt ein aktuellerer Ansatz die Synthese lateral erweiterter GNRs mittels Nickel-vermittelter *Yamamoto*-Polykondensation vom AA-Typ.<sup>[43b]</sup> Dabei besitzt die

Yamamoto-Reaktion<sup>[47]</sup> den Vorteil, dass nur Halogene als funktionelle Gruppe eingesetzt werden müssen, ist aber wie der AA/BB-Ansatz auf symmetrische Monomere beschränkt und kann nur bei Einsatz eines stöchiometrisch zugesetzten Reduktionsmittels unter Übergangsmetallkatalyse durchgeführt werden. Der neueste Ansatz zur Erzeugung von GNRs nach Müllen verzichtet völlig auf den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren.<sup>[48]</sup> Mittels AB-Typ *Diels-Alder*-Polymerisation wurde aus dem bifunktionalisierten Monomer **53** das Poly(phenylen) **54** aufgebaut (Schema 16).

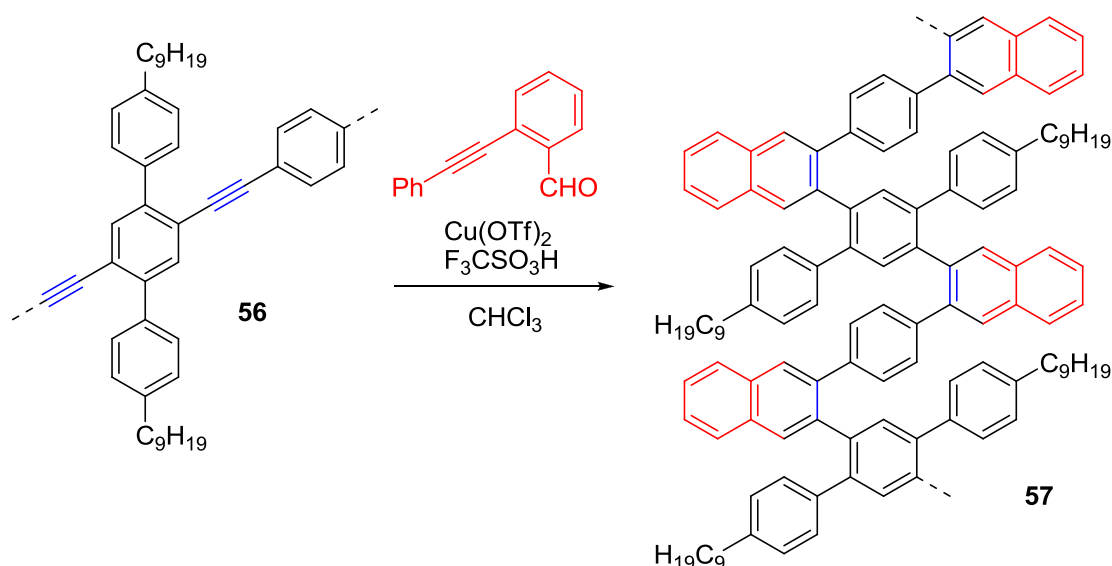


**Schema 16:** Synthese des Poly(phenylen)s **54** mittels *Diels-Alder*-Polymerisation und oxidative aromatische Kupplung zum GNR **55** nach Müllen.

Dieses zeigte bei relativ großer Polydispersität von  $PD = 3.0 - 14$  ein extrem hohes Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von  $24 \pm 2$  bis zu  $620 \pm 60 \text{ kg mol}^{-1}$  (SEC, PS), eine Größenordnung höher als das maximale Molekulargewicht des durch die Yamamoto-Polykondensation erzeugten Poly(phenylen)s. Die Abtrennung von Fraktionen hohen Molekulargewichts mittels Ausfällen oder präparativer SEC und Oxidation durch Eisen(III)-chlorid lieferte Graphen-Nanobänder (**55**) einer Länge von über 200 nm. Selbstorganisierte

Anordnung der GNRs auf Oberflächen ermöglichte zudem die Abbildung mittels Rastersondenmikroskopie (STM und AFM). Insbesondere Nanobänder solch großer longitudinaler Ausdehnung könnten sich nützlich für die Entwicklung graphenbasierter Nanoelektronik erweisen. Die elektronischen Eigenschaften wurden mittels Terahertz-Leitfähigkeitsmessungen untersucht und zeigten exzellente Mobilität von Ladungsträgern innerhalb einzelner GNRs.

Die Arbeitsgruppe um *Dichtel* präsentierte kürzlich eine effiziente Methode für den Aufbau von *ortho*-Poly(phenylen)en.<sup>[49]</sup> Diese Klasse von Poly(phenylen)en ist besonders schwierig darzustellen, da die Knüpfung von Aryl-Aryl CC-Bindungen in der *ortho*-Position eines weiteren Substituenten aufgrund sterischer Hinderung erschwert ist. Kreuzkupplungs-Methoden zum Aufbau von *ortho*-Poly(phenylen)en generieren daher zumeist nur Oligomere weniger Wiederholungseinheiten.<sup>[50]</sup> Diese Polymere nehmen in Lösung aufgrund sterischer und Aren-Aren-Wechselwirkungen helikale Strukturen ein.<sup>[51]</sup> Dies hat chirale Konformationen der entsprechenden Helices zur Folge, was diese interessant für praktische Anwendungen,<sup>[52]</sup> wie z.B. der Trennung von Enantiomeren<sup>[53]</sup> und asymmetrischer Katalyse,<sup>[54]</sup> macht. *Dichtel* und Mitarbeiter erzeugten mittels Sonogashira-Polykondensation das Poly(phenylenethinylen) **56**, das in einer anschließenden Benzanellierung zum Poly(phenylen) **57** umgesetzt werden konnte (Schema 17).

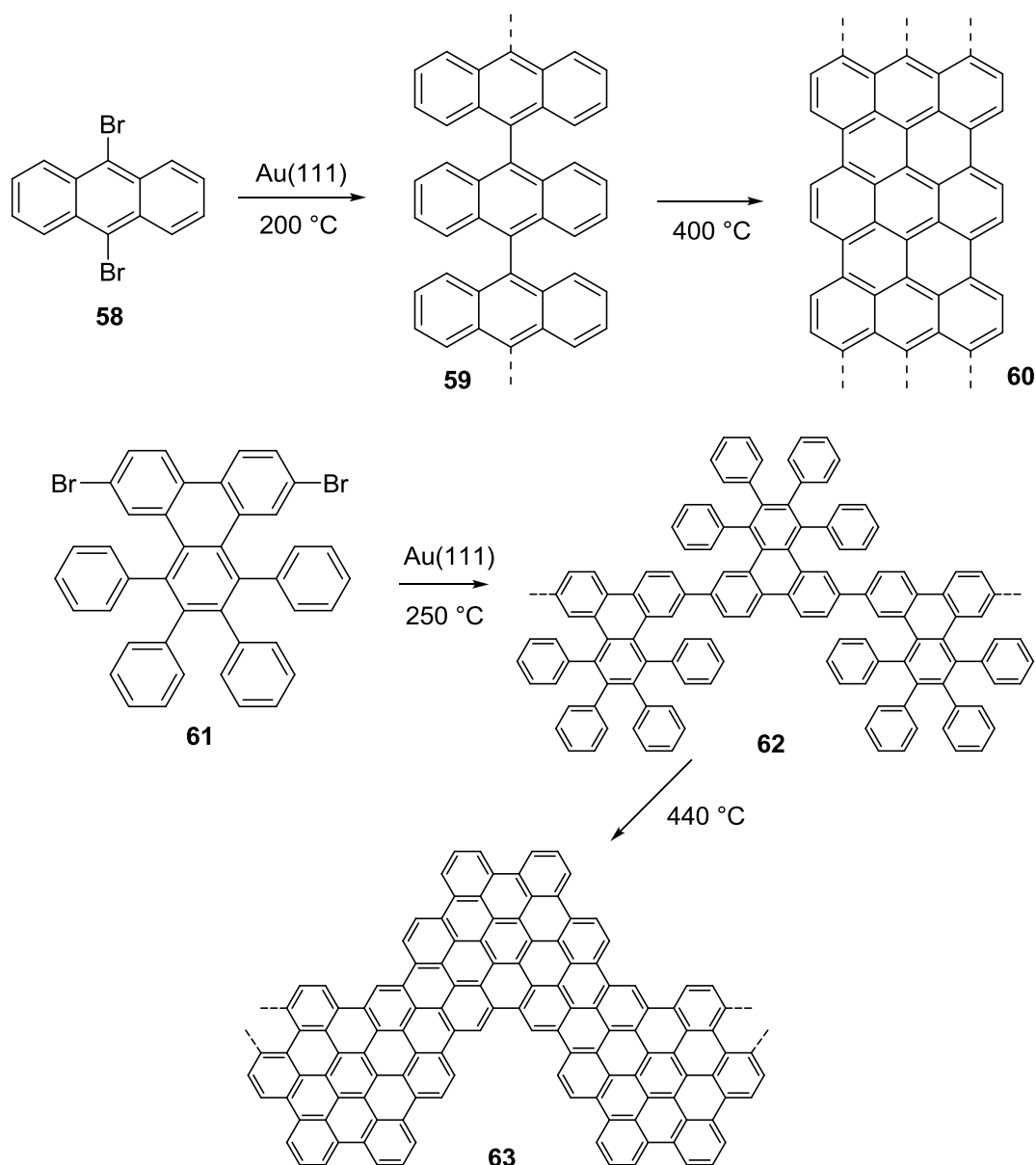


**Schema 17:** Synthese eines Poly(phenylen)s mittels Benzanellierung eines Polymervorläufers nach *Dichtel*.

Polymer **57** zeigte nach Benzanellierung und Extraktion des Rohprodukts mit Aceton ein Molekulargewicht  $M_n = 39.6$  kDa bei einer geringen Polydispersität von  $PD = 1.65$ , was alle bisherigen Versuche zur Darstellung derartiger *ortho*-Poly(phenylene)s bei weitem übertrifft.

## 1.5 Oberflächen-gestützte Synthese organischer Nanostrukturen

Neben den im vorigen Abschnitt beschriebenen Techniken zur Darstellung polymerer Strukturen für Anwendungen auf Gebieten der Katalyse, Sensortechnik und organischer Elektronik in Lösung gewinnen oberflächenbasierte Techniken zunehmend mehr an Bedeutung. In den vergangenen Jahren konnten durch Gasphasenabscheidung verschiedene ein- und zweidimensionale Nanostrukturen synthetisiert werden, wobei die Zahl der verfügbaren Reaktionen allerdings auf wenige Beispiele beschränkt ist,<sup>[55]</sup> da prinzipiell geeignete Methoden zumeist eines Lösungsmittels bedürfen. Der wichtigste Vorteil der Oberflächen-gestützten Synthese organischer Strukturen ist, dass hierdurch Moleküle die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in flüssiger Phase nicht darstellbar sind, zugänglich gemacht werden können. Dabei kann auf die Dekoration mit löslichkeitsvermittelnden Substituenten, wie sie für die Verbindungen im vorigen Abschnitt verwendet wurden, verzichtet werden, was ebenfalls von Vorteil sein kann, da diese die praktische Anwendung verkomplizieren oder unmöglich machen. Darüber hinaus ist es möglich die erhaltenen Strukturen direkt mittels bildgebender Verfahren wie der Rastertunnelmikroskopie auf submolekularer Ebene abzubilden und sehr lokale Spektroskopietechniken für deren Charakterisierung anzuwenden.

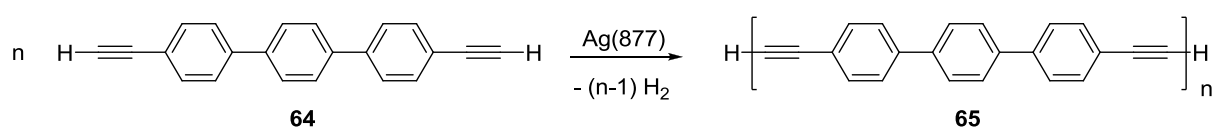


**Schema 18:** Oberflächen-gestützte Synthese von Polymervorläufern und Cyclodehydrierung zu Graphen-Nanobändern nach *Fasel et al.*.

Ein besonderes Beispiel geeigneter Reaktionen ist die durch Metalloberflächen vermittelte *Ullmann-Kupplung*,<sup>[56]</sup> die zuletzt vielfach angewendet wurde, um Poly(arylen)-funktionalisierte Oberflächen darzustellen.<sup>[57]</sup> Die Arbeitsgruppen um *Fasel* und *Müllen* konnten die Oberflächen-gestützte Synthese von aromatischen Monomeren (**58** und **61**) auf Au(111) zur Synthese polymerer Ketten (**59** und **62**) einsetzen, die bei Erhitzen zu linearen und zick-zack förmigen Graphen-Nanobändern (**60** und **63**) oxidiert werden konnten (Schema 18).

Solche dehydrogenierenden CC-Kupplungen laufen bei hohen Temperaturen ab und sind eine weitere Reaktion, die sich hervorragend auf Oberflächen durchführen lässt. Die Erzeugung

von zweidimensional funktionalisierten Oberflächen gelingt in der Regel besonders dann gut und mit wenigen Fehlern, wenn schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoff-Brückenbindungen an der Bindung beteiligt sind, da die Ausbildung einer Bindung in diesen Fällen reversibel ist und Defekte ausheilen können.<sup>[58]</sup> Die Erzeugung von CC-Bindungen ist im Allgemeinen nicht reversibel und auftretende Defekte bleiben bestehen. Eine Ausnahme bildet dabei die Erzeugung von Graphen, selbst wenn ausgedehnte Flächen erzeugt werden, da dieses die thermodynamisch stabilste Modifikation ist und die CC-Bindungsknüpfung bei hohen Temperaturen reversibel wird. Die Oberflächen-gestützte Synthese von Nanographenen mittels Cyclodehydrogenierung wurde von *Fasel* et al. eingehend untersucht und mittels Rastertunnelmikroskopie abgebildet.<sup>[59]</sup> Ein weiteres Beispiel ist die erst kürzlich von *Auwärter* et al. realisierte dehydrogenierende Homokupplung von Porphinmolekülen auf Ag(111).<sup>[60]</sup> Ebenfalls in diesem Jahr zeigte *Klappenberger* die chemoselektive dehydrogenierende Kupplung terminaler Alkine zu eindimensionalen Poly(phenylenbutadiinyl)en.<sup>[61]</sup> Das Monomer **64** wurde auf den Kanten einer Ag(877)-Oberfläche aufgebracht und durch Erhitzen auf 450 K wurde das lineare Polymer **65** mit einer Länge von bis zu 30 nm erhalten (Schema 19). Dies ist insofern besonders beeindruckend, als dass auf einer ebenen Ag(111)-Oberfläche das lineare Produkt **65** nur in geringer Ausbeute und mit wenigen Wiederholungseinheiten erhalten wurde, während vor allem verzweigte Produkte, die über cis/trans Hydrierungen, Insertionen und möglicherweise Cyclotrimerisierung entstanden, vorherrschten und die Chemoselektivität verringerten.



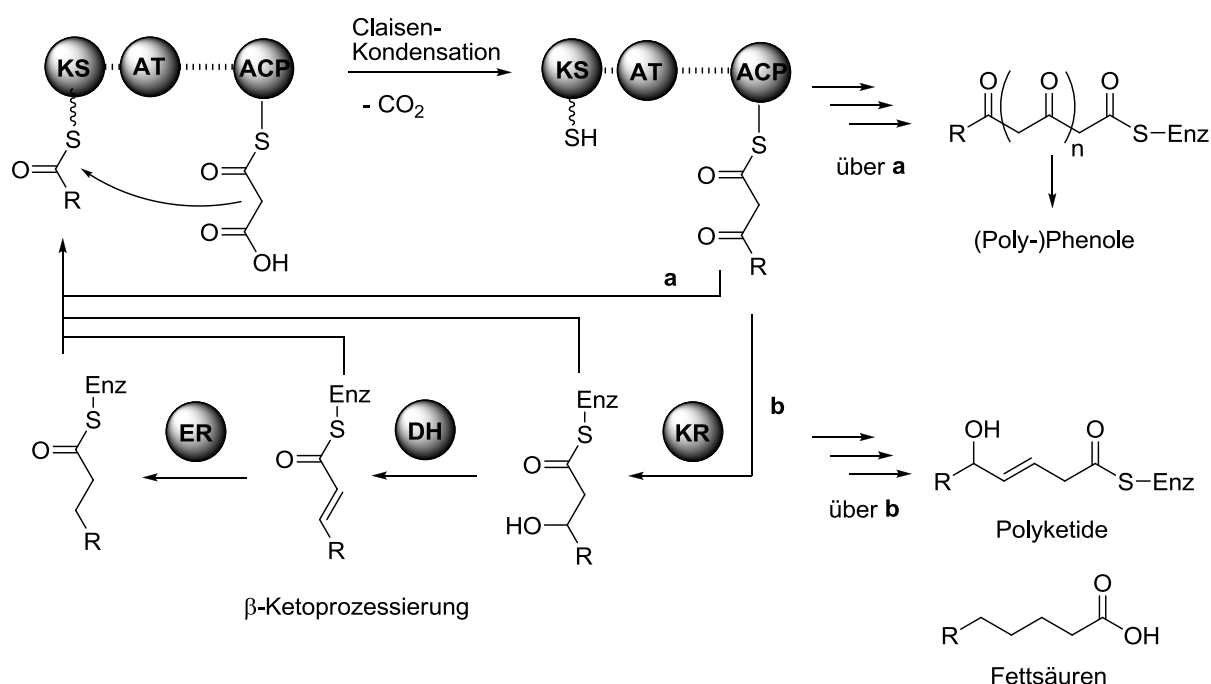
**Schema 19:** Dehydrogenierende Kupplung terminaler Alkine nach *Klappenberger*.

Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass die Topologie der Oberfläche als Templat für die selektive Ausbildung gewünschter Bindungsknüpfungen verwendet werden kann, was auch für die Gasphasenabscheidung in dieser Arbeit hergestellter Verbindungen von Bedeutung ist. Neben der Ausbildung von CC-Bindungen können auch andere Verknüpfungen für die Ausbildung von Polymerstrukturen verwendet werden. Als Beispiele seien die Kondensation von 1,4-Benzoldiboronsäure<sup>[62]</sup> und die Bildung eines Polyamids aus 1,4-Phenylendiamin und Terephthalsäuredichlorid<sup>[63]</sup> jeweils auf Ag(111) genannt.

## 1.6 Polycarbonylverbindungen

### 1.6.1 Synthese und Anwendungen von Polycarbonylverbindungen

Neben den bisherigen materialwissenschaftlichen Themen wurde auch der Zugang zu Polycarbonylverbindungen mittels der in der Arbeitsgruppe entwickelten Cobalt-katalysierten Reaktionen untersucht. Polycarbonylverbindungen und insbesondere  $\beta$ -Polycarbonylverbindungen besitzen eine große biologische Relevanz. Letztere werden in Organismen über sich wiederholende decarboxylierende *Claisen*-Thioester-Kondensationen hergestellt.



**Schema 20:** Grundlegender Mechanismus und Gemeinsamkeiten von Polyketid- und Fettsäure-Biosynthese. **KS** =  $\beta$ -Ketoacylsynthase, **AT** = Acyltransferase, **ACP** = Acyl-Carrier-Protein, **KR** = Ketoreduktase, **DH** = Dehydrogenase, **ER** = Enoylreduktase, **Enz** = Enzym.

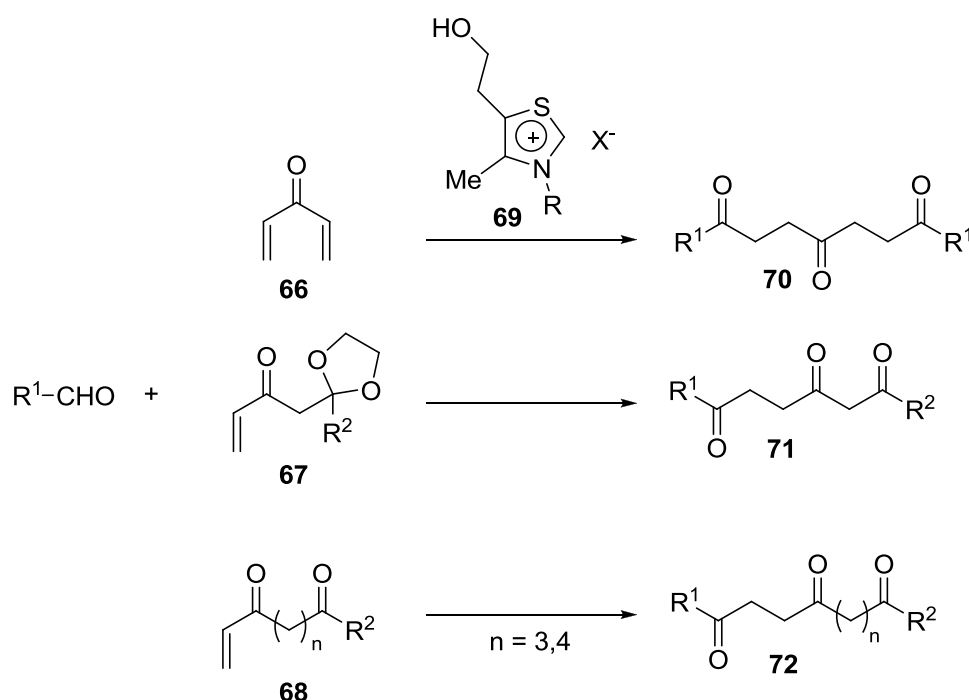
Die einzelnen Schritte werden von mehreren Enzymen vermittelt und bilden die Grundlage der Polyketid- als auch der Fettsäure-Biosynthese (Schema 20).<sup>[64]</sup>

Über Weg **a** werden innerhalb der Polyketid-Biosynthese  $\beta$ -Polyketone erhalten, die in Folgeschritten zu (Poly-)Phenol-Naturstoffen cyclisiert werden. Weg **b** liefert durch teilweise oder vollständige Reduktion komplexe Polyketide, die ebenfalls anschließenden Cyclisierungen unterworfen werden können, während bei der Fettsäure-Biosynthese die vollständige Reduktion innerhalb der  $\beta$ -Ketoprozessierung obligatorisch ist. Auf diese Weise gelingt es der Natur aus Acetyleinheiten eine immense Vielfalt komplexer, zumeist polycyclischer Naturstoffe zu erhalten. Die synthetische organische Chemie wurde vielfach

20



von der PKB zu biomimetischen Totalsynthesen polyketidischer Naturstoffe inspiriert. Die wichtigsten Reaktionen zur Darstellung solcher Vertreter sind moderne Varianten von Aldolreaktionen, die es erlauben Polyketidfragmente mit großer Enantioselektivität aufzubauen.<sup>[65]</sup> Während Aldolreaktionen stets  $\beta$ -Hydroxyketone oder 1,3-Dicarbonyle und *Michael*-Additionen stets 1,5-Dicarbonylderivate erzeugen sind Carbonylgruppen in 1,4-Abständen nicht über simple Addition Carbonyl-basierter Nukleophile und Elektrophile erzeugbar, sondern bedürfen spezieller Synthesewege. In den 70er und 80er Jahren wurde die Synthese von Tri-, Tetra- und Polyketonen mittels Addition von Aldehyden an Vinylketone (**66-68**) eingehend von *Stetter* untersucht.<sup>[66]</sup>

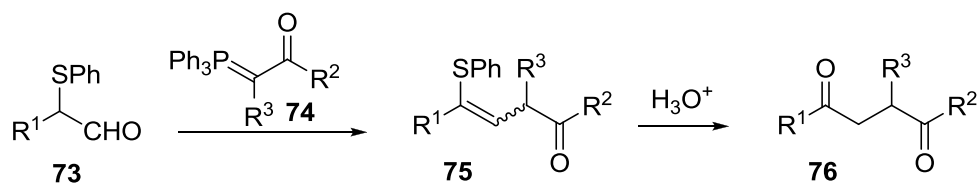


**Schema 21:** Aufbau von Polycarbonylverbindungen durch Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen nach *Stetter*.

Die durch Thiazolium-Salze vom Typ **69** katalysierte Reaktion erlaubte unter anderem den modularen Aufbau der in Schema 21 gezeigten 1,4,7- (**70**), 1,3,6- (**71**) und 1,4,9- bzw. 1,4,10-Triketone (**72**). Die Vinylketon-Vorläufer wurden dabei mittels Retro-*Diels-Alder* Pyrolyse aus substituierten Norbornenen erhalten, sodass ein Norbornyl-Keton als Schutzgruppe für den Vinylrest genutzt werden konnte, was den sukzessiven Aufbau höherer Tetra- und Polyketone über die gleiche Strategie erlaubte.

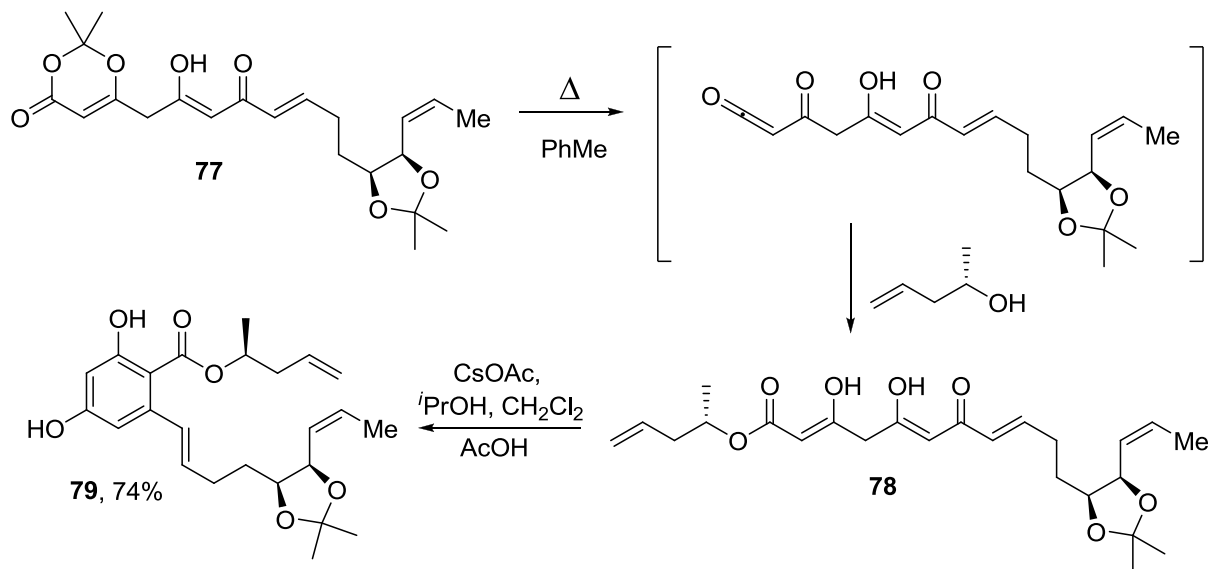
Eine andere Methode zum Aufbau von 1,4-Dicarbonylen wurde von *Otera* und Mitarbeitern vorgestellt.<sup>[67]</sup> Nachdem sie einen effektiven Zugang zu  $\alpha$ -Sulfenylaldehyden **73** gefunden hatten, untersuchten sie deren Chemie und fanden heraus, dass diese in *Wittig*-Olefinierungen

mit stabilisierten Yliden **74** zusätzliche Isomerisierungen zu  $\gamma$ -Phenylthio- $\beta,\gamma$ -ungesättigten Carbonylverbindungen **75** eingehen. Diese wiederum lieferten nach Hydrolyse 1,4-Dicarbonylverbindungen **76** (Schema 22).



**Schema 22:** Synthese von 1,4-Dicarbonylverbindungen nach *Otera*.

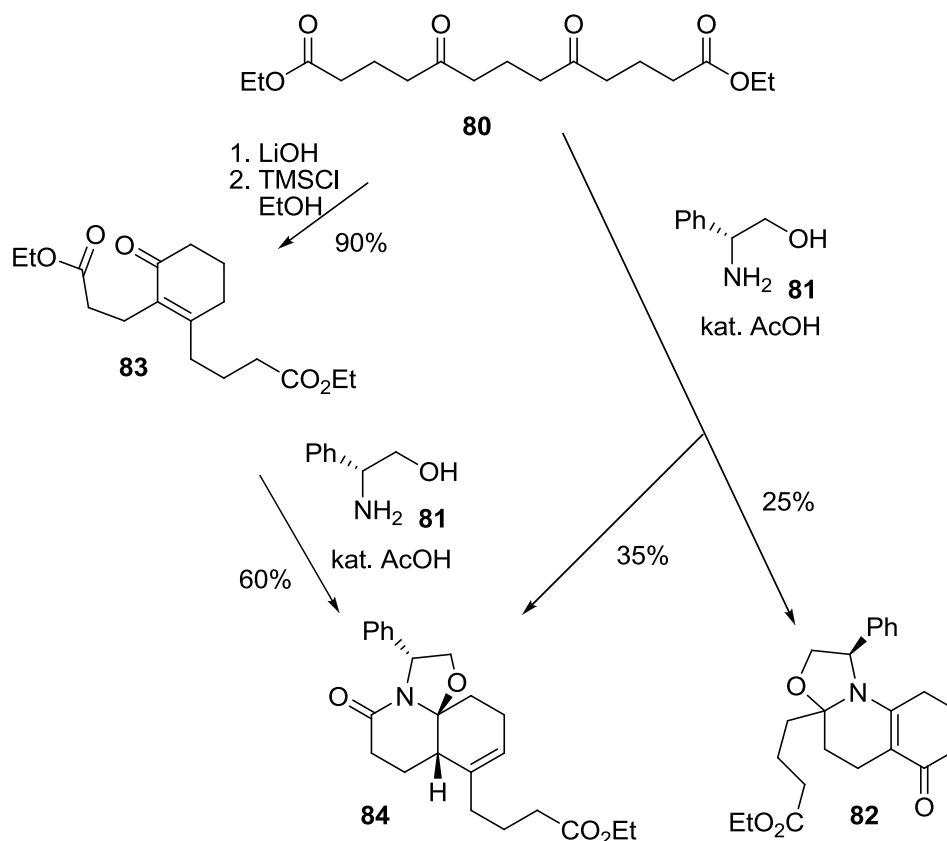
Während die Natur in der Lage ist Cyclisierungen von Polycarbonylen und Polyketiden exakt zu kontrollieren, indem durch Enzyme die gesamte Umgebung der Reaktion bestimmt wird, sind biomimetische Darstellungen von Phenolen<sup>[68]</sup> und Heterocyclen<sup>[69]</sup> oftmals schwer zu kontrollieren, da sich ungewollte Ringschlüsse oder Polymerisationen als Nebenreaktionen einstellen können. Es muss daher durch geschickte Modifikation des Substrats und der Reaktionsbedingungen der gewünschte Ausgang der Reaktion herbeigeführt werden. Ein gelungenes Beispiel beinhaltet die Totalsynthese von Aigialomycin D durch die Gruppe von *Barrett*.<sup>[70]</sup> Sie verwendeten das Aceton-geschützte Keten **77** als Synthon für den Triketoester **78**, der mit Cäsiumacetat in exzellenter Ausbeute zum Phenol **79** cyclisiert werden konnte.



**Schema 23:** Schlüsselschritt der Totalsynthese von Aigialomycin D nach *Barrett*.

Der Naturstoff wurde im Anschluss an diese Kaskade durch eine Grubbs-Ringschlussmetathese erhalten.

Die Synthese von Decahydrochinolin-Naturstoffen wurde vor wenigen Jahren von den Arbeitsgruppen *Bosch* und *Amat* untersucht.<sup>[71]</sup> Sie verwendeten in einer Testreihe den Tetracarbonyl-Vorläufer **80**, über den in einer Kondensation mit dem chiralen Aminoalkohol **81** das Grundgerüst dieser Naturstoffklasse aufgebaut werden sollte (Schema 24).



**Schema 24:** Biomimetischer Ansatz zum Aufbau des Hydrochinolin-Grundgerüsts **84** nach *Amat* und *Bosch*.

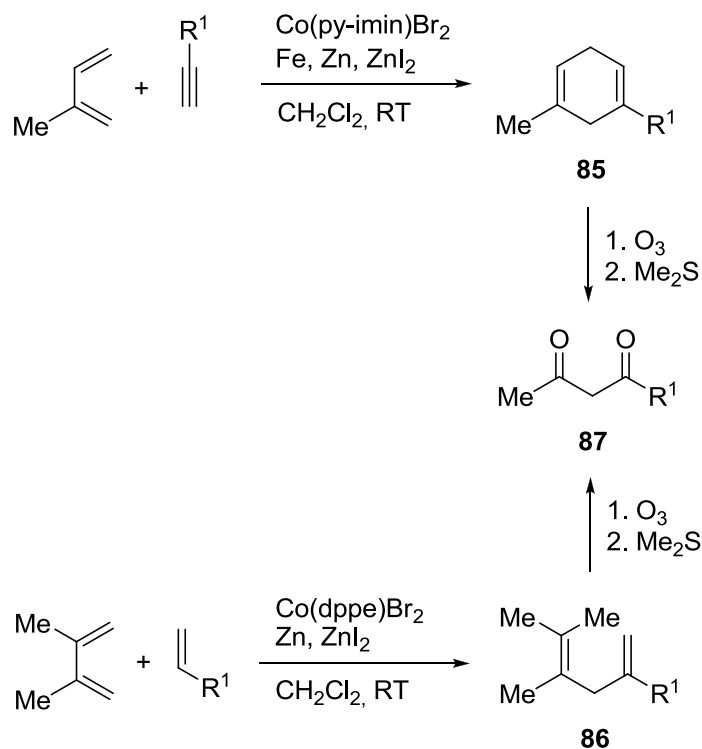
Dabei gelang die direkte Kondensation mit dem Aminoalkohol **81** deutlich schlechter und das unerwünschte Produkt **82** wurde in 25% Ausbeute erhalten. Die Kombination mit einer vorgeschalteten alkalisch vermittelten Kondensation zum Intermediat **83** lieferte dagegen selektiv das erwünschte bicyclische System **84**. Diese Strategie konnte erfolgreich auf die Synthese des in Pfeilgiftfröschen gebildeten Alkaloids Pumiliotoxin C angewendet werden.

### 1.6.2 Cobalt-katalysierte Reaktionen zur Darstellung von Synthons für Polycarbonylverbindungen

Die *Birch*-Reaktion, d.h. die Reduktion von Aromaten mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak, erzeugt 1,4-Cyclohexadiene. Schon zu seiner Zeit hat *Birch* erkannt, dass diese

Produkte als Synthons für 1,3-Dicarbonylverbindungen verwendet werden können.<sup>[72]</sup> Dieser Ansatz wurde von einer Reihe weiterer Forschungsgruppen aufgegriffen und konnte für die Synthese von heterocyclischen Produkten und Polycarbonylverbindungen angewendet werden.<sup>[73]</sup>

Wie im Abschnitt 1.1 beschrieben, generieren die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion und die 1,4-Hydrovinylierung cyclische (**85**) oder offenkettige 1,4-Diene **86**, die zur Erzeugung von 1,3-Dicarbonylverbindungen **87** mittels Ozonolyse analog der Strategie von *Birch* genutzt werden können (Schema 25). Ein entscheidender Vorteil liegt dabei darin, dass auf die aggressiven Reaktionsbedingungen der *Birch*-Reduktion verzichtet werden kann, sodass dieser Ansatz eine breitere Anwendbarkeit finden kann. Darüber hinaus können mittels Cobalt-Katalyse vor allem cyclische 1,4-Diene selektiv aufgebaut werden, während die Regioselektivität der *Birch*-Reaktion über den elektronischen Charakter der Substituenten am Benzol-Substrat vorgegeben ist.



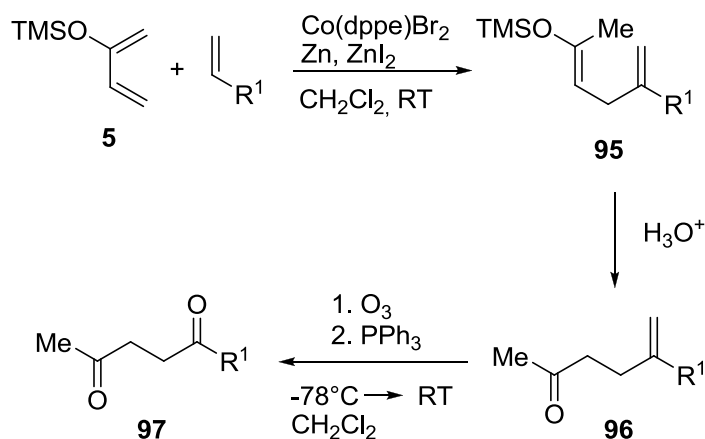
**Schema 25:** Synthese von 1,3-Dicarbonylverbindungen mittels Cobalt-katalysierter Reaktionen in Kombination mit Ozonolyse.

Diese Strategie konnte in der Synthese zahlreicher 1,3-Dicarbonylverbindungen<sup>[74]</sup> und in racemischen Synthesen des Pheromons Hepialon und eines aus der Vanillebohne isolierten Lipids<sup>[75]</sup> angewendet werden. Für den Aufbau dieses Lipids wurde eine Reaktionssequenz aus Cobalt-katalysierter 1,4-Hydrovinylierung und Allylborierung angewendet, um über den intermediären Allylboronsäureester **88** mit dem Aldehyd **89** das 1,4-Dien **90** aufzubauen



Diese Sequenz wurde zusätzlich in der Synthese des Naturstoffes Kwanzochinon A angewendet.

Neben den beschriebenen 1,3-Dicarbonylen sind auch 1,4-Dicarbonylverbindungen über die beschriebene Vorgehensweise zugänglich.<sup>[77]</sup> Wird 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (**5**) in der Hydrovinylierung eingesetzt, so werden Silylenolether **95** erhalten, die nach saurer Hydrolyse nicht-konjugierte Enone **96** bilden. Ozonolyse dieser Produkte liefert einen effizienten Zugang zu 1,4-Dicarbonylen **97** (Schema 28).



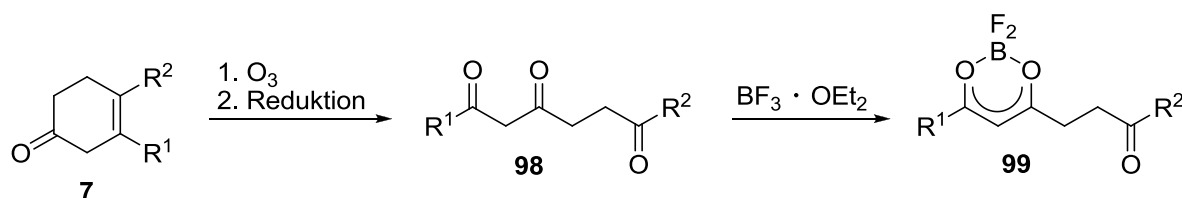
**Schema 28:** Synthese von 1,4-Dicarbonylverbindungen **97** aus Alkenen und Dien **5** mittels 1,4-Hydrovinylierung, Hydrolyse und Ozonolyse.

Die beschriebenen Synthesen zeigen, dass die Cobalt-katalysierten Transformationen einen flexiblen Zugang zu verschiedenen Carbonylverbindungen erlauben. Im Rahmen dieser Arbeit sollen hierauf aufbauend weitere Zugänge zu Polycarbonylverbindungen vorgestellt werden, die sich durch den variablen Aufbau der Carbonylgruppeneinheiten in verschiedenen Abständen auszeichnen.

## 2. Aufgabenstellung

### 2.1 Synthese von Polycarbonylverbindungen

Die Synthese von 1,3-Dicarbonylverbindungen aus 1,4-Dienen mittels Ozonolyse wurde zuvor im Arbeitskreis vornehmlich in Bezug auf die Produkte der 1,4-Hydrovinylieung untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit sollten diese Versuche auf die Produkte der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion ausgeweitet werden. Da die Ozonolyse der 1,4-Cyclohexadiene jedoch den Einsatz von reinem, sauerstofffreien Ozon erfordert, lag der Fokus insbesondere auf den in der Vergangenheit bereits von *Smolko* hergestellten Verbindungen vom Typ **7** (vgl. 1.2, Schema 4).



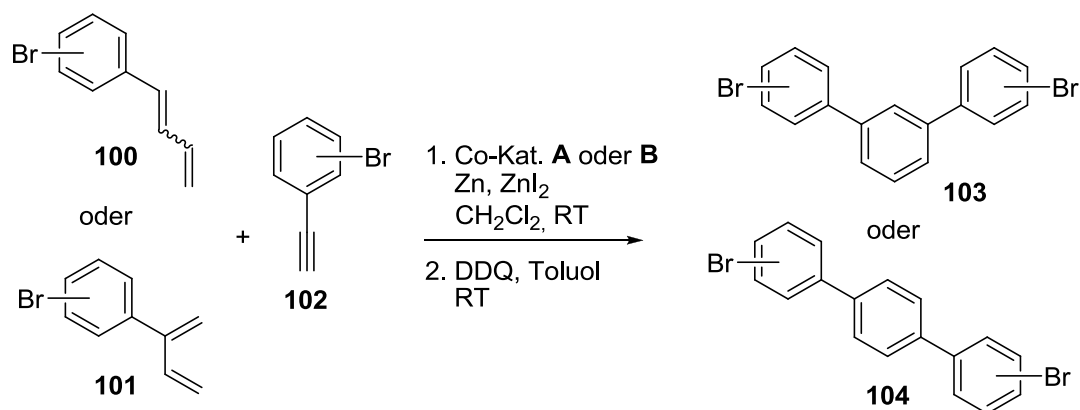
**Schema 29:** Ozonolyse 3,4-ungesättigter Cyclohexenone **7** zum 1,3,6-Tricarbonyl **98** und anschließende Komplexierung mit Bortrifluoriddiethyletherat.

Es sollte zunächst eine Bandbreite an Verbindungen des Typs **7** mit Hilfe der regiodivergenten Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion hergestellt werden, die anschließend in Ozonolysen zu den 1,3,6-Tricarbonylverbindungen **98** umgesetzt werden sollten (Schema 29). Die unzweifelhafte Charakterisierung der erhaltenen 1,3-Dicarbonyle sollte dabei anhand der korrespondierenden BF<sub>2</sub>-Komplexe **99** erfolgen.

Zusätzlich sollte dieser Ansatz auf die Synthese höherer Tetra- und Polycarbonyle durch Einbringung zusätzlicher Doppelbindungen in die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> der Verbindungen des Typs **7** erweitert werden.

### 2.2 Synthese aromatischer Bausteine für den Einsatz in Oberflächen-gestützten Reaktionen

Die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion sollte angewendet werden, um regioselektiv Dibrom-funktionalisierte Terphenyle herzustellen, die für den Einsatz in der Oberflächen-gestützten Synthese organischer und/oder metallorganischer Nanostrukturen geeignet sind.



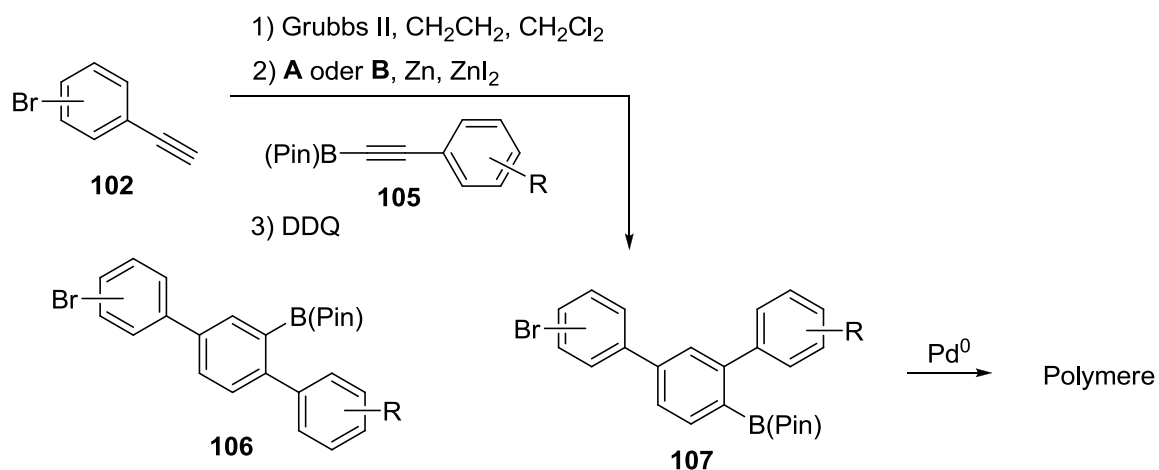
**Schema 30:** Regiodivergente Synthese Brom-substituierter Terphenyle **103** und **104** mittels Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und anschließender Oxidation mit DDQ.

Dabei konnte flexibel von 1- oder 2-(Bromphenyl)-substituierten 1,3-Butadienen **100** bzw. **101** und Brom-substituierten Phenylacetylenen **102** ausgegangen werden, die durch Co-katalysierte Cycloaddition mit den Katalysatoren **A** und **B** und anschließende Oxidation regioselektiv in die gewünschten *p*- und *m*-Terphenyle **103** und **104** überführt werden sollten (Schema 30). Die erhaltenen Produkte sollten dann in der Arbeitsgruppe *Gottfried* auf ihre Eignung für den Einsatz in der Oberflächen-gestützten *Ullmann*-Kupplung untersucht werden. Darüber hinaus sollten durch Kombination von Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und *Suzuki*-Kreuzkupplung höhere Halogen-funktionalisierte Oligophenylene dargestellt werden, ebenso war der Zugang zu Cyano-funktionalisierten Analoga von Interesse.

## 2.3 Synthese bifunktionalisierter Bausteine für den Einsatz in der *Suzuki*-Polykondensation

In Anlehnung an die zuvor von *Danz* hergestellten Brom- und Boronsäureester-funktionalisierten Terphenyle **47** und **48** (vgl. 1.3.2, Schema 13) sollten entsprechende Bausteine mittels einer Sequenz aus Enin-Metathese, Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und Oxidation generiert werden. Diese A/B-funktionalisierten Monomere des Typs **106** bzw. **107** sollten anschließend in *Suzuki*-Polykondensationen in die entsprechenden Poly(phenylene)s überführt werden (Schema 31). Dabei sollten lange löslichkeitsvermittelnde Alkylsubstituenten R in die Edukte der Cycloaddition integriert werden, um eine hohe Löslichkeit der entsprechenden Polymere zu gewährleisten.





**Schema 31:** Synthese bifunktionalisierter Bausteine mittels dreistufiger Reaktionssequenzen aus Enin-Metathese, *Diels-Alder*-Reaktion und Oxidation und anschließende Kreuzkupplung zu Polymeren.

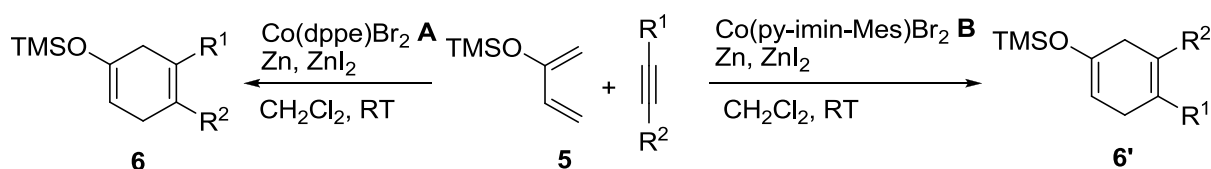
Durch Variation der Position des Bromsubstituenten sollte schnell eine große Diversität an Polymeren erzeugt werden. Es musste zudem darauf geachtet werden, dass die Position der Substituenten eine anschließende oxidative Cyclodehydrogenierung der erhaltenen Polymere im Hinblick auf die Synthese von Graphen-Nanobändern erlaubt.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Darstellung von Polycarbonylverbindungen

##### 3.1.1 Regiodivergente Synthese von $\beta,\gamma$ -ungesättigten Cyclohexenonen

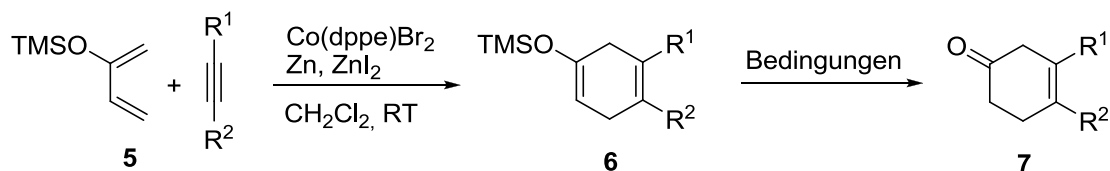
Die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion wurde eingesetzt, um regioselektiv 1,4-Cyclohexadiene vom Typ **6** nach Schema 32 aufzubauen. Diese Reaktion wurde wie in Abschnitt 1.2 gezeigt zuerst von *Smolko* untersucht. Ihm stand jedoch nicht die Möglichkeit zur Kontrolle der Regioselektivität mit *meta*-selektiven Cobalt-Katalysatoren (**B**) zur Verfügung, weshalb bisher nur die durch  $\text{Co(dppe)Br}_2$  (**A**) gebildeten Produkte in einer größeren Bandbreite erzeugt wurden. Es wurde somit zunächst untersucht ob sich die Ergebnisse von *Smolko* reproduzieren lassen und die Reaktion wurde auf die Verwendung des Katalysators  $\text{Co(py-imin-Mes)Br}_2$  (**B**) ausgeweitet.



**Schema 32:** Regiodivergente Synthese der Trimethylsilylvinylether vom Typ **6** bzw. **6'**.

Im Anschluss an die Cobalt-katalysierte Cycloaddition wurde die Spaltung der Trimethylsilylvinylether des Typs **6** zu den Cyclohex-3-en-1-onen **7** optimiert. Da in der Arbeit von *Smolko*<sup>[16]</sup> eine saure Hydrolyse angewendet wurde um die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone zu erhalten, wurde dies in ersten Testversuchen für einige Produkte Typs **6** versucht zu wiederholen. Es stellte sich dabei heraus, dass die Hydrolyse mit Salzsäure schlecht reproduzierbar war, da scheinbar der genaue pH-Wert einen großen Einfluss auf den Erfolg der Etherspaltung hat. Daher wurden auch Fluoridreagenzien zur Abspaltung der TMS-Gruppe getestet, die Ergebnisse dieser Testreihe analog Schema 33 sind in

Tabelle 1 eingetragen.



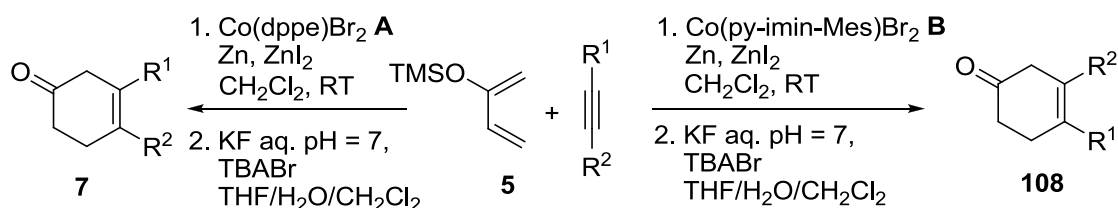
**Schema 33:** Testreihe zur Darstellung  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Cyclohexenone **7** mittels *Diels-Alder*-Reaktion und anschließender Spaltung des Silylenolethers **6**.

**Tabelle 1:** Testreihe zur Optimierung der Spaltung cyclischer Silylenolether des Typs **6**.

| Nr. | R <sup>1</sup>      | R <sup>2</sup>      | Bedingungen                                     | Ausbeute <b>7</b> / %    |
|-----|---------------------|---------------------|---|--------------------------|
| 1   | CH <sub>2</sub> OMe | CH <sub>2</sub> OMe | Extraktion mit<br>2 M HCl, auf<br>KG aufgezogen | --                       |
| 2   | Ph                  | Me                  | Extraktion mit<br>2 M HCl, auf<br>KG aufgezogen | --                       |
| 3   | Et                  | Et                  | Extraktion mit<br>2 M HCl, auf<br>KG aufgezogen | --                       |
| 4   | Ph                  | H                   | Extraktion mit<br>2 M HCl, auf<br>KG aufgezogen | --                       |
| 5   | Ph                  | H                   | TBAF (3 M in<br>THF), THF                       | --                       |
| 6   | Ph                  | H                   | TBAF auf SiO <sub>2</sub> ,<br>THF              | --                       |
| 7   | Ph                  | Me                  | TBAF auf SiO <sub>2</sub> ,<br>THF              | 30 ( <i>p:m</i> = 2:1)   |
| 8   | Ph                  | Me                  | CsF, THF/H <sub>2</sub> O                       | 74 ( <i>p:m</i> = 6.3:1) |
| 9   | <sup>n</sup> Pr     | <sup>n</sup> Pr     | CsF, THF/H <sub>2</sub> O                       | 53                       |
| 10  | CH <sub>2</sub> OMe | CH <sub>2</sub> OMe | CsF, THF/H <sub>2</sub> O,<br>+TBABr            | 61                       |

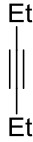
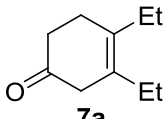

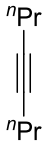
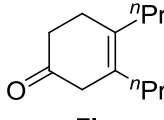

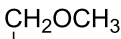
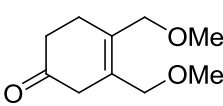


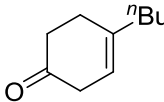


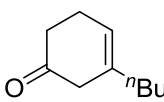


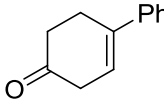


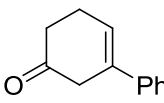


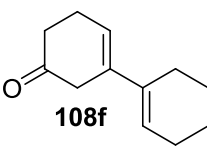

Zuerst wurde für verschiedene Alkine versucht den Silylenolether **6** durch Ausschütteln der Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure zu spalten. Das Rohprodukt wurde im Anschluss auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Einträge 1-4). Diese Vorgehensweise lieferte in keinem Fall das gewünschte Produkt vom Typ **7**, vielmehr wurden die intakten Silylenolether in geringen Ausbeuten isoliert. Die Silylenolether wurden anschließend nochmals für 15 min in Diethylether/2 M Salzsäure gerührt, dies führte zwar zur Spaltung des Ethers, aber in jedem Fall auch zur Isomerisierung der Doppelbindung zum  $\alpha,\beta$ -

ungesättigten Cyclohexenon. Eventuell wurde hier zu konzentrierte Säure verwendet. Aufgrund der Tatsache, dass die Umsetzung mit wässriger Säure schnell zu Nebenreaktionen und schlechten Ausbeuten führt, wurden Fluoridreagenzien für die Entschützung der TMS-Gruppe ausprobiert. Zunächst wurde eine Lösung von TBAF in THF bzw. auf Kieselgel adsorbiertes TBAF am Cycloadditionsprodukt von Phenylacetylen getestet (Einträge 5 und 6). Dies führte jedoch ebenfalls zu Nebenreaktionen und es konnte kein Produkt isoliert werden. Das Cycloaddukt von 1-Phenylpropin lieferte bei Anwendung von TBAF auf SiO<sub>2</sub> erstmals das gewünschte Cyclohexenon des Typs **7**, das jedoch in geringer Ausbeute und schlechter Regioselektivität erhalten wurde (Eintrag 7). Auch hier stellten sich Nebenreaktionen ein, weshalb auf noch mildere Reaktionsbedingungen mit der Verwendung von Cäsiumfluorid in Wasser/THF ausgewichen wurde. Auf diese Weise konnte Cyclohexenon **7** erstmals in guter Ausbeute und Regioselektivität erhalten werden (Eintrag 8). Die großen Unterschiede in der Regioselektivität, die im Cycloadditionsschritt festgelegt wird, lassen sich höchstwahrscheinlich auf eine unterschiedliche Stabilität der Regioisomere unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zurückführen. Cäsiumfluorid lieferte auch für die Cycloaddukte von 4-Hexin und 1,4-Dimethoxy-but-2-in gute Ergebnisse (Einträge 9 und 10), wobei bei letzterem beobachtet wurde, dass die Entschützung sich durch Zugabe von TBABr beschleunigen lässt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Entschützung der Silylenolether so gestaltet, dass die Reaktionsmischung der *Diels-Alder*- Reaktion in THF aufgenommen wurde und mit TBABr und einer gesättigten Lösung von Kaliumfluorid in Wasser, die mit Essigsäure auf pH = 7 gepuffert wurde, versetzt wurde (Schema 34). So konnte eine Bandbreite an  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Cyclohexenonen des Typs **7** bzw. deren Regioisomere **108** unter milden Bedingungen erhalten werden, die eine anschließende Isomerisierung und andere Nebenreaktionen vermeiden. Es wurden zunächst interne symmetrische Alkine, die keine Bildung von Regioisomeren zulassen, und terminale Alkine verwendet. Die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen sind in Tabelle 2 eingetragen.



**Schema 34:** Standardverfahren zur regiodivergenten Synthese substituierter Cyclohex-3-en-1-one **7** bzw. **108**.

**Tabelle 2:** Synthese von Cyclohex-3-en-1-onen mittels Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion zwischen Dien **5** und symmetrischen internen sowie terminalen Alkinen.

| Nr. | Katalysator | Alkin   | Hauptprodukt<br>( <b>7</b> oder <b>108</b> )   | Ausbeute<br>( <b>7</b> : <b>108</b> ) |
|-----|-------------|---|--|---------------------------------------|
| 1   | <b>A</b>    |    |    | 67%                                   |
|     | <b>B</b>    |    | <b>7a</b>  | 76%                                   |
| 2   | <b>A</b>    |    |    | 68%                                   |
|     | <b>B</b>    |    | <b>7b</b>  |                                       |
| 3   | <b>A</b>    |    |    | 61%                                   |
|     | <b>B</b>    |    | <b>7c</b>  | 83%                                   |
| 4   | <b>A</b>    |  |  | 60%                                   |
|     | <b>B</b>    |  | <b>7d</b>  | (>20:1)                               |
| 5   | <b>A</b>    |  |  | 43%                                   |
|     | <b>B</b>    |  | <b>108d</b>  | (1:3.5)                               |
| 6   | <b>A</b>    |  |  | 83%                                   |
|     | <b>B</b>    |  | <b>7e</b>  | (>20:1)                               |
| 7   | <b>A</b>    |  |  | 65%                                   |
|     | <b>B</b>    |  | <b>108e</b>  | (1:>20)                               |
| 8   | <b>A</b>    |  |  | 53%                                   |
|     | <b>B</b>    |  | <b>108f</b>  | (1:>20)                               |

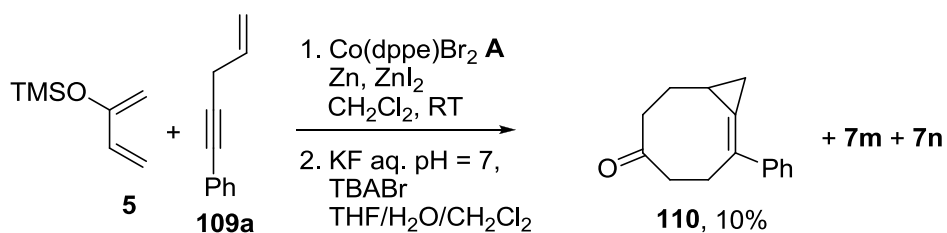
| Nr. | Katalysator | Alkin | Hauptprodukt<br>(7 oder 108) | Ausbeute<br>(7:108)          |
|-----|-------------|-------|------------------------------|------------------------------|
| 9   | A           |       |                              | 95%<br>(>20:1)               |
| 10  | B           |       |                              | 24% <sup>a)</sup><br>(1:>20) |
| 11  | B           |       |                              | 42<br>(1:15)                 |
| 12  | A           |       |                              | 32% <sup>a)</sup><br>(>20:1) |
| 13  | B           |       |                              | -- <sup>b)</sup>             |
| 14  | B           |       |                              | 52% <sup>a)</sup><br>(1:>20) |

<sup>a)</sup> Das Produkt enthielt eine unbekannte Verunreinigung (ca. 5% für **108h**, **7j**, ca. 10% für **108k**), die nicht mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte; b) das Produkt konnte nur stark verunreinigt in geringer Ausbeute (ca. 10%) erhalten werden.

Für interne symmetrische Alkine wurden akzeptable bis gute Ausbeuten für die Ketone **7a-c** erhalten, wobei Katalysator **B** für **7a** und **7c** etwas bessere Ausbeuten lieferte (Einträge 1-3). Dieser Trend änderte sich bei Verwendung terminaler Alkine (Einträge 4-9), hier lieferte Katalysator **A** im Allgemeinen die besseren Ausbeuten. Dies ist dadurch zu begründen, dass Katalysator **B** auch die Cyclotrimerisierung von Alkinen vermittelt und diese für terminale Alkine deutlich stärker ausgeprägt ist, als für sterisch stärker gehinderte interne Alkine, bei denen diese Nebenreaktion deutlich langsamer abläuft. Katalysator **B** lieferte zudem für 1-Hexin eine deutlich schlechtere Regioselektivität als Katalysator **A** (Einträge 4 und 5), dieses Verhalten ist höchstwahrscheinlich auf die Natur des Substrat zurückzuführen, da für die

meisten anderen terminalen Alkine auch bei Verwendung von Katalysator **B** gute bis exzellente Regioselektivität der Reaktion beobachtet wurde. Wurden funktionelle Gruppen in die terminalen Alkine eingebracht (Einträge 10-14), so wurden im Allgemeinen geringere Ausbeuten für die entsprechenden Produkte erhalten und Nebenprodukte konnten in einigen Fällen (Produkte **108h**, **7j**, **108k**) nicht vollständig abgetrennt werden. Katalysator **A** zeigte sich reaktiver und weniger empfindlich für sehr polare Substrate, wie das Propargylphthalimid (Einträge 12 und 13). Mit diesem konnte das 1,4-substituierte Produkt **7j** zumindest in moderater Ausbeute erhalten werden, während Katalysator **B** für dieses Edukt kein reines Produkt lieferte, sodass die Ausbeute nicht bestimmt werden konnte.


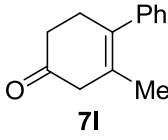

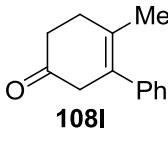

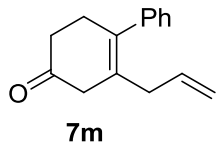
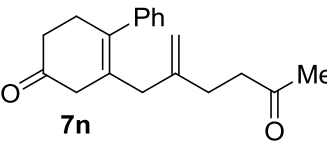

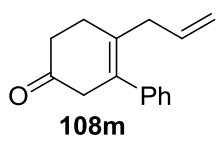

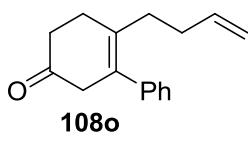
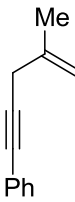
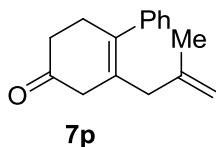
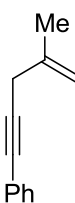
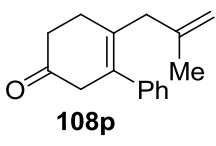
Nach Erzielen dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde die Untersuchung auf unsymmetrische interne Alkine ausgeweitet, die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Es zeigte sich hier der allgemeine Trend, dass Katalysator **A** reaktiver ist und zumeist bessere Ausbeuten liefert, während Katalysator **B** die bessere Regioselektivität aufweist. Einen Sonderfall bildet die Reaktion mit 1-Phenylpent-1-in-4-en und Katalysator **A** (Eintrag 3). Da dieser Katalysator auch die 1,4-Hydrovinylierung von terminalen Alkenen katalysiert, wurde auch das Produkt **7n** in geringerem Ausmaß gebildet, was darauf hinweist, dass die *Diels-Alder*-Reaktion die schnellere dieser beiden Transformationen ist. Es wurde darüber hinaus in dieser Reaktion auch noch ein interessantes Produkt **110** einer [4+2+2]-Cycloaddition zwischen Dien **5** und dem Enin **109a** in geringer Ausbeute gebildet (Schema 35).



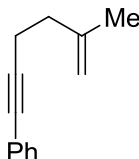
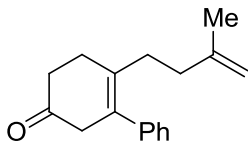
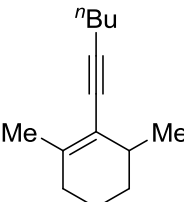
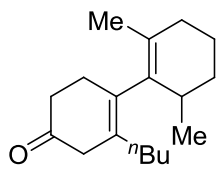
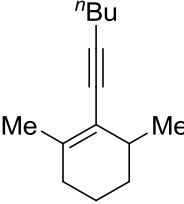
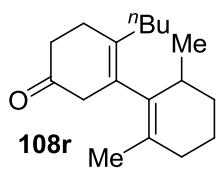

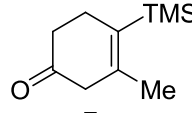
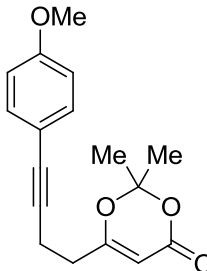
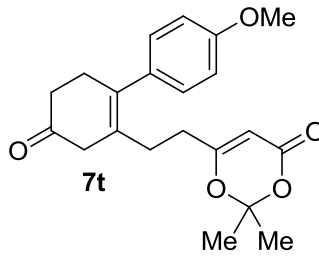
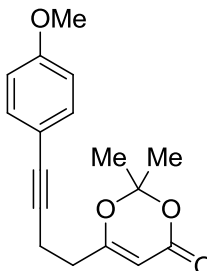
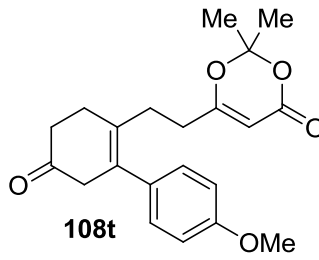
**Schema 35:** Bildung des Bicyclo[6.1.0]nonens **110** in der Reaktion zwischen Dien **5** und Enin **109a**.

Diese Nebenreaktion wurde nicht weiter verfolgt, es könnte aber für zukünftige Untersuchungen interessant sein, ob solche Cycloadditionen durch Variation des Liganden am Cobalt-Zentrum bevorzugt ablaufen können.

**Tabelle 3:** Synthese von Cyclohex-3-en-1-onen mittels regiodivergenter Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion aus Dien **5** und unsymmetrischen internen Alkinen.

| Nr. | Katalysator | Alkin   | Hauptprodukt<br>(7 oder 108)  | Ausbeute<br>(7:108)            |
|-----|-------------|---|---|--------------------------------|
| 1   | A           |    | <br><b>7l</b>   | 92%<br>(5.5:1)                 |
| 2   | B           |    | <br><b>108l</b>   | 81%<br>(1:>20)                 |
| 3   | A           |    | <br><b>7m</b><br><br><b>7n</b> | 58%<br>(5.8:1)<br>13%<br>(4:1) |
| 4   | B           |  | <br><b>108m</b>   | 77%<br>(1:>20)                 |
| 5   | B           |  | <br><b>108o</b>   | 71%<br>(1:>20)                 |
| 6   | A           |  | <br><b>7p</b>   | 93%<br>(4.0:1)                 |
| 7   | B           |  | <br><b>108p</b>   | 82%<br>(1:>20)                 |



| Nr. | Katalysator | Alkin   | Hauptprodukt<br>(7 oder 108)  | Ausbeute<br>(7:108)                 |
|-----|-------------|---|---|-------------------------------------|
| 8   | <b>B</b>    |    | <br><b>108q</b>   | 69%<br>(1:>20)                      |
| 9   | <b>A</b>    |    | <br><b>7r</b>     | 62%<br>(>20:1)                      |
| 10  | <b>B</b>    |    | <br><b>108r</b>   | 30%<br>(1:>20)                      |
| 11  | <b>A</b>    |   | <br><b>7s</b>    | 70%<br>(>20:1)                      |
| 12  | <b>A</b>    |  | <br><b>7t</b>   | 99%<br>(9.0:1)                      |
| 13  | <b>B</b>    |  | <br><b>108t</b> | 33%<br>75% <sup>a)</sup><br>(1:>20) |

a) Ausbeute basierend auf zurückgewonnenem Startmaterial.

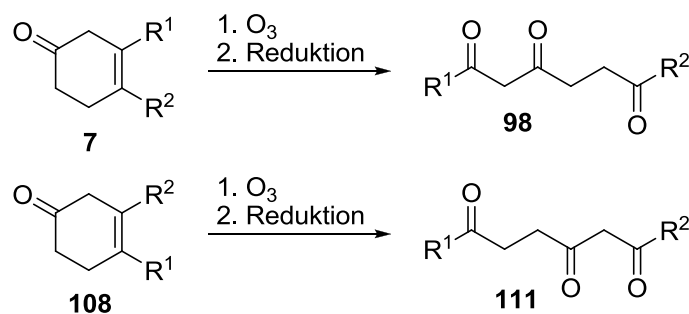
Für die meisten verwendeten Alkine wurden sehr gute bis exzellente Ausbeuten erhalten. Lediglich die Verwendung eines sterisch sehr anspruchsvollen Substrats lieferte bei Katalysator **B** nur eine moderate Ausbeute des Cyclohexenons **108r** von 30%. Es ist für dieses und das entsprechende Regioisomer **7r** noch zu erwähnen, dass diese Produkte, zumal

das Substrat als Racemat eingesetzt wurde, als axial chirale Diastereomere in äquimolarem Verhältnis erhalten wurden. Für die Synthese der Cyclohexenone **7t** und **108t** konnte ein geschützter  $\beta$ -Ketoester (vgl. 1.6.1, Schema 23) erfolgreich eingesetzt werden (Einträge 12 und 13). Diese interessante Funktionalität wurde von Katalysator **A** sehr gut toleriert und lieferte hier quantitative Ausbeute, während Katalysator **B** stärker durch die funktionelle Gruppe beeinträchtigt wurde und das Produkt nur in moderaten 33% generierte, wobei nicht abreagiertes Startmaterial zurückerhalten werden konnte.

Es kann zusammengefasst werden, dass die Reaktion zwischen Dien **5** und einer Bandbreite von terminalen und internen Alkinen im Hinblick auf die Erzeugung von 3,4-ungesättigten Ketonen der Typen **7** und **108** für Katalysator **A** erfolgreich reproduziert werden konnte, wobei es allerdings nicht gelang die Entschützung des intermediären Silylenolethers **6** mit wässriger Salzsäure herbeizuführen. Die Reaktion konnte weiterhin erfolgreich auf die Verwendung von Katalysator **B** und einiger neuer Substrate ausgeweitet werden. Diese Umsetzungen dienten in erster Linie der Eduktsynthese für den Einsatz der Produkte **7** und **108** in Ozonolysereaktionen zur Darstellung von Tri- und Tetracarbonylverbindungen, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden sollen.

### 3.1.2 Ozonolyse von disubstituierten Cyclohexenonen der Typen **7** und **108**

Die zuvor hergestellten Verbindungen der Typen **7** und **108** wurden in Ozonolysereaktionen mit anschließender Reduktion umgesetzt. Dabei liefern Verbindungen des Typs **7** 1,3,6-Tricarbonyle **98** und die des Typs **108** 1,4,6-Tricarbonyle **109** analog Schema 36.



**Schema 36:** Ozonolyse von Verbindungen der Typen **7** und **108** zur Darstellung von Tricarbonylverbindungen.

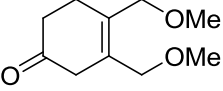
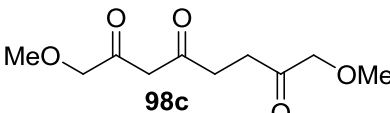
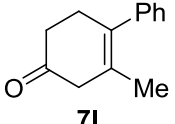
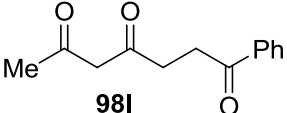
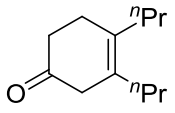
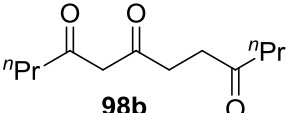
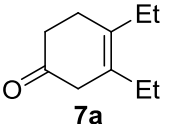
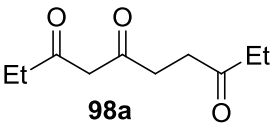
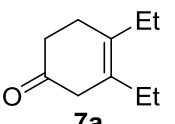
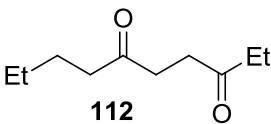
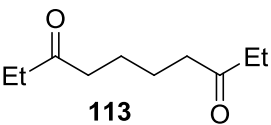
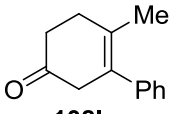
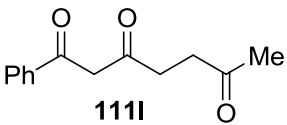
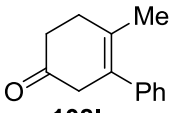
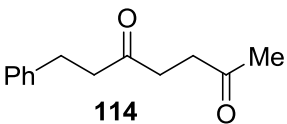
Die Regioselektivität der *Diels-Alder*-Reaktion aus dem vorigen Abschnitt legt demnach für die Verbindungen **98** und **111** den Abstand der mittleren Carbonylgruppe zu den Resten R<sup>1</sup>

und R<sup>2</sup> fest, sodass aus den gleichen Startmaterialien über diese Sequenz zwei verschiedene Tricarbonyle zugänglich gemacht werden können.

Es musste zunächst ermittelt werden, welche Reaktionsbedingungen und vor allem, welche Reduktionsmittel sich gut für die Synthese der Tricarbonyle eignen. Daher wurden zunächst einige Reduktionsmittel für disubstituierte Vertreter von **7** oder **108** getestet, zumal die monosubstituierten Verbindungen in der Ozonolyse zu Aldehyden führen, von denen erwartet wurde, dass sie sich schwieriger handhaben lassen als die entsprechenden Ketone. Die Ergebnisse zum Test der Reduktionsmittel sind in Tabelle 4 eingetragen.

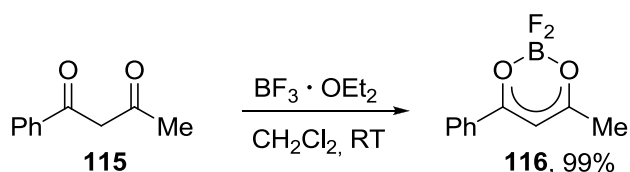
Als Reduktionsmittel wurde zunächst Dimethylsulfid eingesetzt, da dieses bereits für andere Ozonolysen, vornehmlich von offenkettigen Hydrovinylierungsprodukten im Arbeitskreis eingesetzt wurde. Mit DMS wurden die gewünschten Produkte jedoch nur in schlechter bis moderater Ausbeute von 37% für das Triketon **98l** erhalten (Einträge 1-4). Es stellte sich schnell heraus, dass Triphenylphosphin das potenteste der verwendeten Reduktionsmittel ist, es lieferte für die Produkte **98a**, **98c** und **111l** die besten Ausbeuten (Einträge 1,4 und 6). Auch Trimethylphosphit eignete sich besser als Dimethylsulfid, lieferte aber eine etwas geringere Ausbeute an **98a** als Triphenylphosphin (Eintrag 4). Die reduktive Aufarbeitung mit P(OMe)<sub>3</sub> kann aber für die Reinigung des Produkts von Vorteil sein, weil sich das bei Oxidation durch das Ozonid entstehende Trimethylphosphat durch Extraktion mit Wasser entfernen lässt. Darüber hinaus wurde noch die Reduktion des Sekundärozonids mit Wasserstoff und Palladiumkatalysator untersucht, wobei die Verwendung Palladium auf Aktivkohle für zwei verschiedene Substrate zur Reduktion einer Carbonylgruppe der 1,3-Dicarbonyleinheit führte (Einträge 5 und 7). Substrat **7a** lieferte dabei ein Gemisch der Dicarbonyle **112** und **113**, während bei der Reduktion des Ozonids von **108l** selektiv die benzyliche Carbonylgruppe reduziert und 7-Phenylheptan-2,5-dion (**114**) in 60% Ausbeute erhalten wurde. Bei Verwendung des *Lindlar*-Katalysators konnte für Substrat **108l** dagegen in nahezu gleicher Ausbeute selektiv das gewünschte Triketon **111l** erhalten werden. Dies kann vor allen Dingen dann von Vorteil sein, wenn sich andere Reduktionsmittel deshalb nicht eignen, weil entstehende Nebenprodukte wie z.B. Triphenylphosphinoxid schlecht abtrennbar sind, da bei der Reduktion mit Wasserstoff lediglich Wasser als Nebenprodukt entsteht. Auch Triethylsilan lieferte das Triketon **111l** in akzeptabler, wenn auch geringerer Ausbeute als die anderen beiden Methoden (Eintrag 6).

**Tabelle 4:** Test verschiedener Reduktionsmittel zur Erzeugung der Tricarbonyle der Typen **98** und **111** nach Ozonolyse.

| Nr. | Substrat   | Hauptprodukt   | Reduktionsmittel  | Ausbeute<br>98/111 |
|-----|--|--|---|--------------------|
| 1   | <br><b>7c</b>                           | <br><b>98c</b>  | DMS (12 eq)<br>PPh <sub>3</sub> (2.0 eq)  | --<br>43%          |
| 2   | <br><b>7l</b><br><b>7l:108l = 5.5:1</b> | <br><b>98l</b><br><b>98l:111l ≈ 3:1</b>   | DMS (4.4 eq)  | 37%                |
| 3   | <br><b>7b</b>                           | <br><b>98b</b>  | DMS (2.6 eq)  | 17%                |
| 4   | <br><b>7a</b>                           | <br><b>98a</b>  | DMS (5.3 eq)<br>P(OMe) <sub>3</sub> (1.9 eq)<br>PPh <sub>3</sub> (2.0 eq)         | 9%<br>39%<br>53%   |
| 5   | <br><b>7a</b>                         | <br><b>112</b><br><br><b>113</b> | H <sub>2</sub> , Pd/C   | 45%<br>14%         |
| 6   | <br><b>108l</b>                       | <br><b>111l</b>   | PPh <sub>3</sub> (2.0 eq)<br>H <sub>2</sub> , Lindlar-Kat.<br>Et <sub>3</sub> SiH | 76%<br>59%<br>47%  |
| 7   | <br><b>108l</b>                       | <br><b>114</b>  | H <sub>2</sub> , Pd/C   | 60%                |

1,3-Dicarbonylverbindungen weisen aufgrund mehr oder minder stark ausgeprägter Keto-Enol-Tautomerie jeweils einen Signalsatz für Keto- und Enol-Form im NMR-Spektrum auf, weil der Austausch des Protons auf der NMR-Zeitskala langsam verläuft. Dies führt vor allem bei Verbindungen mit mehr als einer 1,3-Dicarbonyleinheit zu sehr komplexen NMR-Spektren, deren Interpretation schwierig ist. Aufgrund dessen wurde für die vorhergehenden Verbindungen zur eindeutigen Charakterisierung die Keto-Enol-Tautomerie durch Komplexierung mit Bortrifluoridiethyletherat unterbunden. Die dabei entstehenden BF<sub>2</sub>-

Komplexe sind stabile Verbindungen, die mittels Säulenchromatographie gereinigt werden können, und die Komplexierung gelingt vor allem für einfache 1,3-Dicarbonyle wie Benzoylacetone (**115**) sehr gut (Schema 37).



**Schema 37:** Komplexierung von Benzoylacetone (**115**) mit  $\text{BF}_3$ -Etherat.

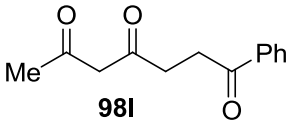
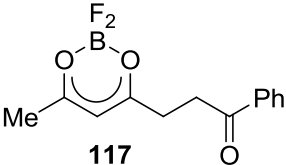
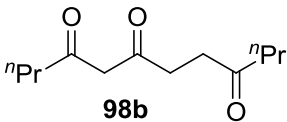
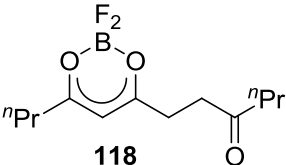
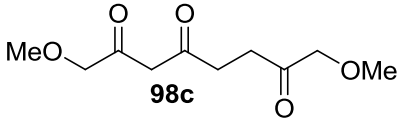
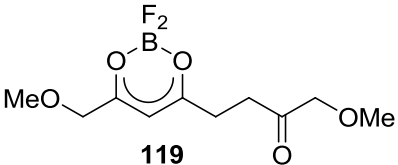
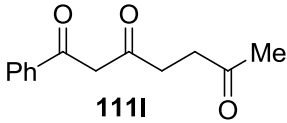
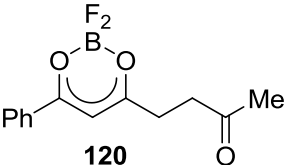
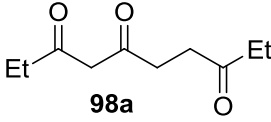
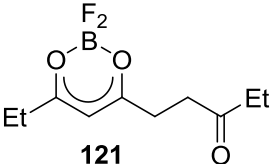
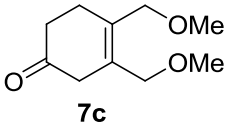
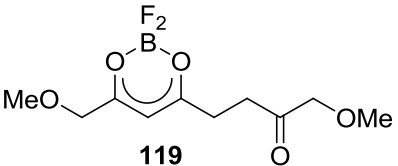
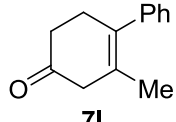
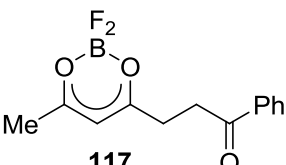
Während hier der  $\text{BF}_2$ -Komplex **116** in quantitativer Ausbeute durch einfache Zugabe von Bortrifluoriddiethyletherat erhalten wird, kann sich die Komplexierung von Verbindungen mit zusätzlichen Carbonylgruppen schwieriger gestalten, da diese durch die *Lewis*-Säure aktiviert werden können und sich Nebenreaktionen wie Ringschlüsse oder Polymerisation einstellen können.

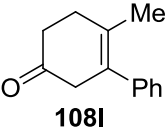
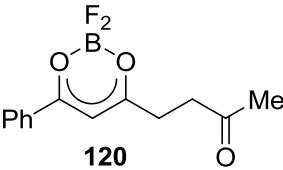
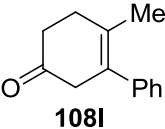
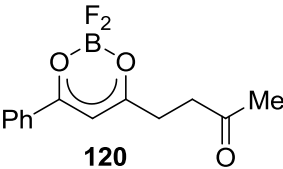
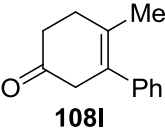
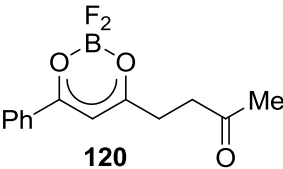
Die Komplexierung für verschiedene Tricarbonyle der Typen **7** und **108** wurde deshalb genauer untersucht, zum einen durch Umsetzung der zuvor isolierten Tricarbonylverbindungen und zum anderen in Eintopfverfahren aus Ozonolyse eines Cyclohexenons **7** oder **108** und anschließender Komplexierung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 eingetragen.

Es zeigte sich, dass auch aus den Tricarbonylen **98** bzw. **111** die korrespondierenden  $\text{BF}_2$ -Komplexe in guten bis exzellenten Ausbeuten durch einfache Umsetzung mit Bortrifluoriddiethyletherat gemäß Schema 37 erhalten werden können (Einträge 1-6). Die Ausbeuten waren für die Komplexe **117-121** etwas geringer als für Benzoylacetone (**115**), mit Ausnahme von Komplex **120**, der ebenfalls nahezu quantitativ erhalten wurde.

Die Umsetzung in Eintopfverfahren aus Ozonolyse und Komplexierung lieferte im Allgemeinen bessere Ausbeuten bezüglich des Startmaterials **7** bzw. **108** als die vorangestellte Isolierung und Komplexierung der freien Tricarbonylverbindung (Einträge 7-11). Zumal bei der Komplexierung der 1,3-Dicarbonyl-Säure in Form von  $\text{HF}$  entsteht, wurde für Substrat **108** untersucht, ob sich durch Zugabe von Basen bessere Ergebnisse erzielen lassen (Einträge 9-11). Hierbei wurde festgestellt, dass ein Zusatz von Natriumhydrid oder Triethylamin bessere Ergebnisse liefert, als die Umsetzung ohne Base.

**Tabelle 5:** Synthese der korrespondierenden BF<sub>2</sub>-Komplexe aus Tricarbonylverbindungen der Typen **98** und **111**.

| Nr. | Substrat   | Produkt  | Bedingungen  | Ausbeute          |
|-----|--|--|--|-------------------|
| 1   |  <p><b>98l</b><br/><b>98l:111l</b> <math>\approx</math> 3:1</p> |  <p><b>117</b></p>    | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT  | 59%               |
| 2   |  <p><b>98b</b></p>  |  <p><b>118</b></p>    | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT  | 58%               |
| 4   |  <p><b>98c</b></p>  |  <p><b>119</b></p>   | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT  | 56%               |
| 5   |  <p><b>111l</b></p>   |  <p><b>120</b></p>  | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT  | 97%               |
| 6   |  <p><b>98a</b></p>  |  <p><b>121</b></p>  | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT  | 82%               |
| 7   |  <p><b>7c</b></p>   |  <p><b>119</b></p> | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub> ,<br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>RT       | 44% <sup>a)</sup> |
| 8   |  <p><b>7l</b><br/><b>7l:108l</b> = 5.5:1</p>                  |  <p><b>117</b></p>  | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub> ,<br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>0°C → RT | 50%               |

| Nr. | Substrat  | Produkt   | Bedingungen   | Ausbeute |
|-----|---|---|---|----------|
| 9   |  |  | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub> ,<br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>0°C → RT                              | 56%      |
| 10  |  |  | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub> ,<br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>NaH in Et <sub>2</sub> O,<br>0°C → RT | 73%      |
| 11  |  |  | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub> ,<br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>NEt <sub>3</sub> ,<br>0°C → RT        | 76%      |

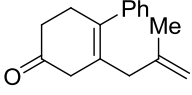
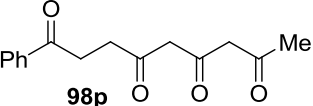
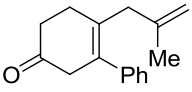
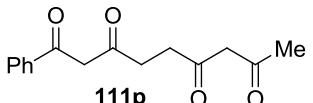
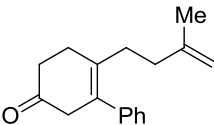
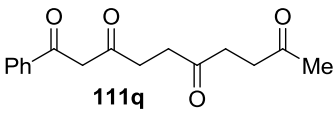
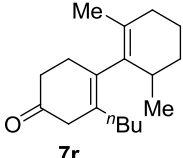
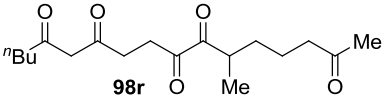
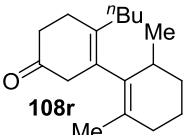
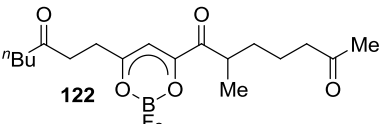
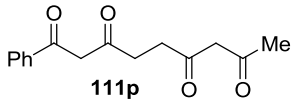
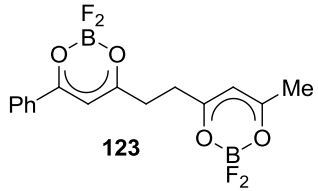
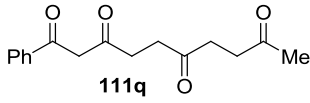
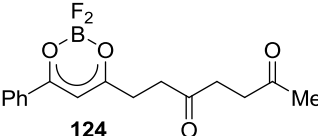
<sup>a)</sup> Das Produkt enthielt noch eine leichte Verunreinigung (ca. 5%) nach chromatographischer Aufreinigung.

Mit diesen Erkenntnissen zu geeigneten Reduktionsmitteln und der Komplexierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen im Hintergrund wurde noch für weitere Substrate des Typs **7** bzw. **108**, die mit einer zusätzlichen Doppelbindung ausgestattet sind, untersucht, ob sich die korrespondierenden Tetra- oder Pentacarbonylverbindungen ebenfalls erhalten lassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 eingetragen.

Die Ozonolyse eines Gemisches der Verbindungen **7p** und **108p**, das mit Cobalt-Katalysator **A** erhalten wurde, lieferte nach Ozonolyse und Reduktion mit Trimethylphosphit kein sauber isolierbares Produkt **98p**. Aus reinem **108p** konnte dagegen in einer Ausbeute von 32% das Tetraketon **111p** erhalten werden (Einträge 1 und 2). Dieses Produkt konnte auch durch Komplexierung mit BF<sub>3</sub>-Etherat eindeutig charakterisiert werden (Eintrag 6). Ebenfalls konnte das Tetraketon **111q** aus dem um eine Methylengruppe erweiterten Substrat **8q** in akzeptablen 40% Ausbeute generiert werden, wobei hier eine Reinigung mittels Säulenchromatographie möglich war, die für Verbindung **111p** nicht gelang. Auch Produkt **111q** konnte in moderater Ausbeute in den entsprechenden BF<sub>2</sub>-Komplex überführt werden (Einträge 3 und 7). Die Ozonolyse der axial chiralen Verbindungen **7r** und **108r** sollte das Pentaketon **98r** bzw. in einem Eintopfverfahren den BF<sub>2</sub>-Komplex **122** liefern (Einträge 4 und 5). Diese Produkte konnten nicht erhalten werden, was womöglich an der Erzeugung einer 1,2-Dicarbonyl-Untereinheit liegen mag. 1,2-Dicarbonyle sind ähnlich gute Elektrophile wie Aldehyde und können so leichter Nebenreaktionen eingehen als die erfolgreich isolierten

Ketone. In diesem Zusammenhang kann erwähnt werden, dass sich die Isolierung von Aldehyden aus monosubstituierten Verbindungen der Typen **7** und **108**, wie anfangs vermutet, schwieriger gestaltete als die der Ketone. Untersuchungen betreffend dieser Substrate sollen im nächsten Abschnitt behandelt werden.

**Tabelle 6:** Ergebnisse für die Darstellung von Polycarbonylverbindungen aus Derivaten der Typen **7** und **108** mit zusätzlicher Doppelbindung.

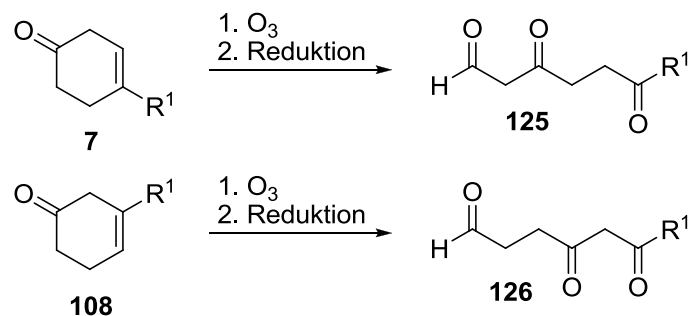
| Nr. | Substrat  | Produkt   | Bedingungen  | Ausbeute          |
|-----|---|---|--|-------------------|
| 1   |  <p><b>7p</b><br/><b>7p:108p = 4:1</b></p> |  <p><b>98p</b></p>   | 1. O <sub>3</sub> ,<br>2. P(OMe) <sub>3</sub>  | -- <sup>a)</sup>  |
| 2   |  <p><b>108p</b></p>                        |  <p><b>111p</b></p>  | 1. O <sub>3</sub> ,<br>2. P(OMe) <sub>3</sub>  | 32% <sup>a)</sup> |
| 3   |  <p><b>108q</b></p>                       |  <p><b>111q</b></p> | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub>  | 40%               |
| 4   |  <p><b>7r</b></p>                        |  <p><b>98r</b></p> | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub> ,  | --                |
| 5   |  <p><b>108r</b></p>                      |  <p><b>122</b></p> | 1. O <sub>3</sub> , 2. H <sub>2</sub> ,<br><i>Lindlar</i> -Kat.<br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>0°C → RT | --                |
| 6   |  <p><b>111p</b></p>                      |  <p><b>123</b></p> | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>0°C → RT   | 52%               |
| 7   |  <p><b>111q</b></p>                      |  <p><b>124</b></p> | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> ,<br>0°C → RT   | 25%               |

<sup>a)</sup> Das Produkt wurde mittels Extraktion und Ausfällen aus Pentan/Diethylether anstatt Sälenchromatographie gereinigt.



### 3.1.3 Ozonolysen monosubstituierter Verbindungen der Typen 7 und 108 und Folgereaktionen

Ozonolyse der monosubstituierten Vertreter der Produkte **7** und **108** erzeugt nach Reduktion aus Substraten des Typs **7**  $\beta$ -Ketoaldehyde **125** bzw. aus denen des Typs **108** 4,6-Dioxohexanalderivate **126** (Schema 38).

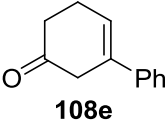
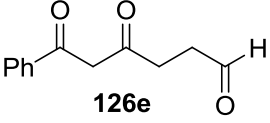
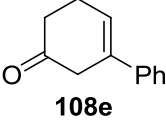
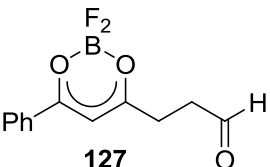
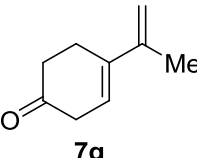
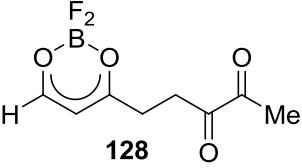
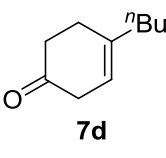
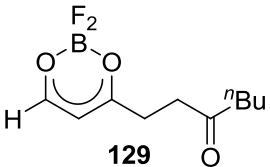
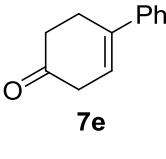
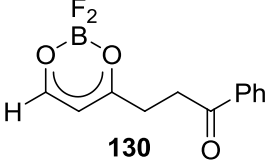
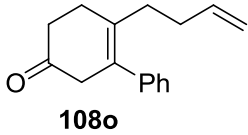
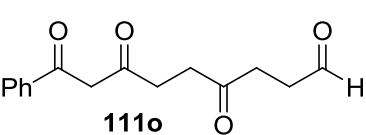


**Schema 38:** Ozonolyse monosubstituierter Vertreter der Produkte **7** und **108**.

Es wurde zunächst versucht Verbindungen **125** und **126** als freie Tricarbonyle oder als  $\text{BF}_2$ -Komplexe zu isolieren, die Ergebnisse sind in Tabelle 7 eingetragen.

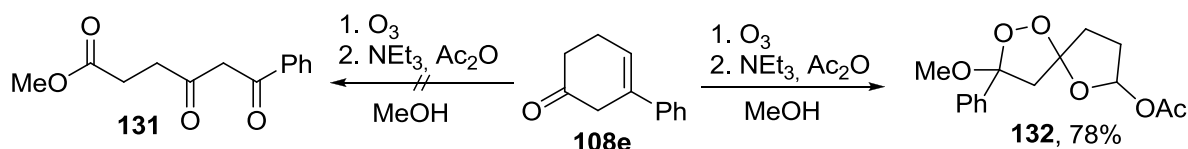
Die freie Tricarbonylverbindung konnte nur für Aldehyd **126e** in geringer Ausbeute von 5% mittels Säulenchromatographie isoliert werden. Die Darstellung des entsprechenden  $\text{BF}_2$ -Komplexes in einem Eintopfverfahren lieferte eine geringfügig verbesserte Ausbeute, wobei in diesem Fall bei Zugabe einer Base kein Produkt isoliert werden konnte (Einträge 1 und 2). Die Ozonolyse von Verbindung **7g** sollte einen  $\beta$ -Ketoaldehyd mit zusätzlicher 1,2-Dicarbonyleinheit liefern (Eintrag 3), der entsprechende  $\text{BF}_2$ -Komplex **128** konnte jedoch nicht isoliert werden. Überraschenderweise konnte der Komplex **129** stattdessen in 41% Ausbeute nach Säulenchromatographie ausgehend von **7d** isoliert werden, das Produkt war allerdings instabil in Substanz und zersetzte sich bei Lagerung über Nacht. Dieses Ergebnis konnte nicht auf das Phenyl-substituierte Derivat **7e** übertragen werden, hier wurde kein Produkt **130** erhalten (Einträge 4 und 5). Interessanterweise konnte der aus dem Homoallylderivat **108o** erzeugte Aldehyd **111o** in vergleichsweise guter Ausbeute von 24% isoliert werden (Eintrag 6). Offensichtlich ist diese Verbindung aufgrund eines 1,8-Abstandes zwischen Aldehydfunktion und dem nukleophilen Kohlenstoff der 1,3-Dicarbonyleinheit inerte als beispielsweise Verbindung **126e**.

**Tabelle 7:** Synthese von Verbindungen der Typen **125** und **126** aus monosubstituierten Cyclohexenonen via Ozonolyse.

| Nr. | Substrat   | Produkt  | Bedingungen   | Ausbeute          |
|-----|--|--|---|-------------------|
| 1   | <br><b>108e</b>   | <br><b>126e</b>   | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub>   | 5%                |
| 2   | <br><b>108e</b>   | <br><b>127</b>    | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub><br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT | 15%               |
| 3   | <br><b>7g</b>     | <br><b>128</b>    | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub><br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT | --                |
| 4   | <br><b>7d</b>    | <br><b>129</b>   | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub><br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT | 41% <sup>a)</sup> |
| 5   | <br><b>7e</b>   | <br><b>130</b>  | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub><br>3. BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> , RT | --                |
| 6   | <br><b>108o</b> | <br><b>111o</b> | 1. O <sub>3</sub> , 2. PPh <sub>3</sub>   | 24%               |

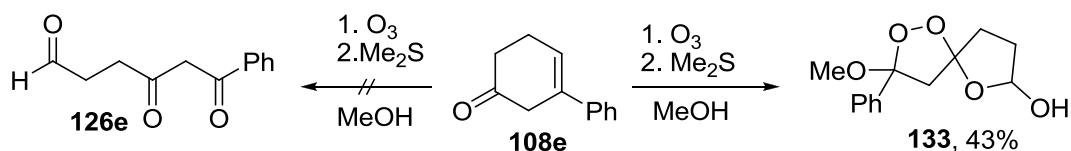
<sup>a)</sup> Das Produkt enthielt noch eine leichte Verunreinigung (ca. 5%) nach chromatographischer Aufreinigung und zersetzte sich über Nacht.

Es wurde darüber hinaus noch versucht durch Ozonolyse in Methanol mit anschließender Dehydratisierung<sup>[78]</sup> den Ester **131** zu erhalten, der deutlich einfacher zu isolieren sein sollte als der Aldehyd **126e** (Schema 39). Diese Reaktion lief allerdings nicht wie geplant ab, sondern lieferte das bicyclische Peroxid **132** in guter Ausbeute.



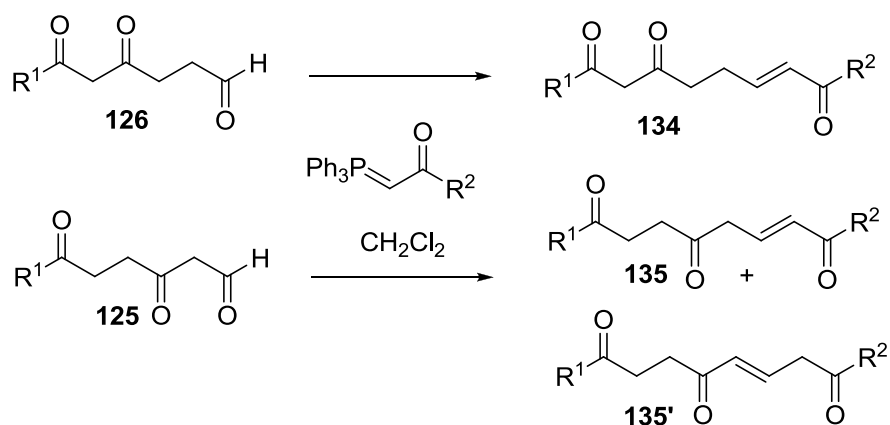
**Schema 39:** Ozonolyse mit dem Versuch anschließender Dehydratisierung.

Offensichtlich wird das Carbonyloxid bevorzugt an der höher substituierten Carbonylgruppe gebildet, durch Methanol angegriffen und der Bicyclus schließt sich, so dass keine Dehydratisierung stattfinden kann, sondern nur das entstehende Halbacetal mit Acetanhydrid reagiert. Auch die Bildung des Aldehyds **126e** gelang in Methanol unter reduktiven Bedingungen mit Dimethylsulfid nicht. Das Halbacetal **133** war unter diesen Bedingungen stabil und wurde nach Säulenchromatographie in 43% erhalten (Schema 40).



**Schema 40:** Ozonolyse des Substrats **8e** in Methanol mit anschließender Reduktion durch  $\text{Me}_2\text{S}$ .

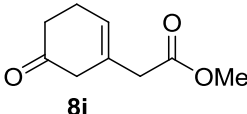
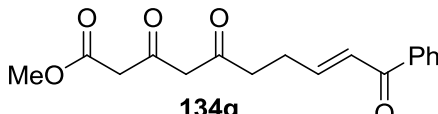
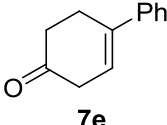
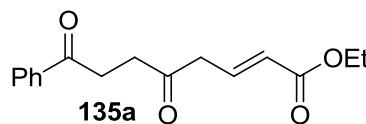
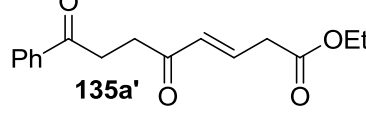
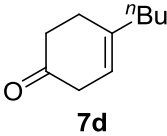
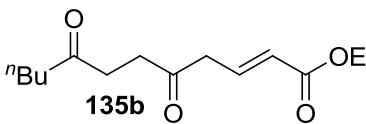
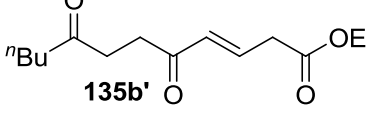
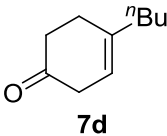
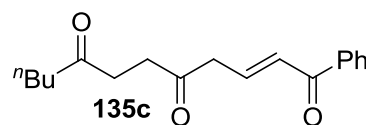
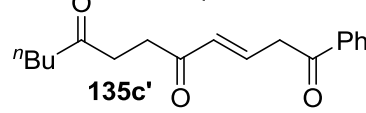
Diese Schwierigkeiten bei der Darstellung der Aldehyde sind nicht darauf zurückzuführen, dass sie nicht mittels Ozonolyse und Reduktion über diese Methode erhalten werden können. Kontrolle der Reaktionslösung mittels Dünnschichtchromatographie ließ vielmehr darauf schließen, dass die Verbindungen nur sehr labil gegenüber acidem Silicagel sind. Sie gehen dabei schnell Nebenreaktionen wie z.B. Polymerisationen oder intramolekulare Ringschlüsse ein, so dass beim Versuch der Aufreinigung das meiste Material verloren geht. Um dies zu beweisen, wurden die Aldehyde in direkten Folgeschritten weiter umgesetzt. Dazu wurde zunächst eine Wittig-Reaktion mit stabilisierten Yliden in Betracht gezogen (Schema 41). Zumal in einer Ozonolyse üblicherweise alle CC-Doppelbindungen zerstört werden, ist diese Reaktion auch deshalb interessant, da eine neue CC-Doppelbindung als zusätzliche funktionelle Gruppe in das Zielmolekül eingebracht wird und für weitere Transformationen zur Verfügung steht. Dabei lieferten Aldehyde **126**, das erwünschte Alken **134** als einziges Produkt.  $\beta$ -Ketoaldehyde **125** reagierten ebenfalls in der erwünschten Weise, jedoch bildete sich bei diesen Substraten durch Isomerisierung der neu gebildeten  $\pi$ -Bindung ein Gemisch der Alkene **135** und **135'**. Die Ergebnisse zu diesen Reaktionssequenzen aus Ozonolyse/Reduktion/Wittig-Olefinierung sind in Tabelle 8 aufgelistet.



**Schema 41:** Umsetzung von Aldehyden der Typen **125** und **126** in *Wittig*-Reaktionen mit stabilisierten Yliden.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Reaktionssequenzen aus Ozonolyse, Reduktion und *Wittig*-Olefinierung zur Darstellung der Produkte **134** bzw. **135/135'**.

| Nr. | Substrat                           | Ylid           | Produkt         | Ausbeute<br>( <i>E:Z</i> )   |
|-----|------------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------|
| 1   | <br><b>108e</b>                    | <br><b>136</b> | <br><b>134a</b> | 71%<br>(15:1)                |
| 2   | <br><b>108e</b>                    | <br><b>137</b> | <br><b>134b</b> | 55%<br>(>20:1)               |
| 3   | <br><b>108d</b><br>108d:7d = 3.5:1 | <b>137</b>     | <br><b>134c</b> | 27%<br>(>20:1)               |
| 4   | <br><b>8o</b>                      | <b>136</b>     | <br><b>134d</b> | 55%<br>(>20:1)               |
| 5   | <br><b>8o</b>                      | <b>137</b>     | <br><b>134e</b> | 20% <sup>a)</sup><br>(>20:1) |
| 6   | <br><b>8i</b>                      | <b>136</b>     | <br><b>134f</b> | 35%<br>(9:1)                 |

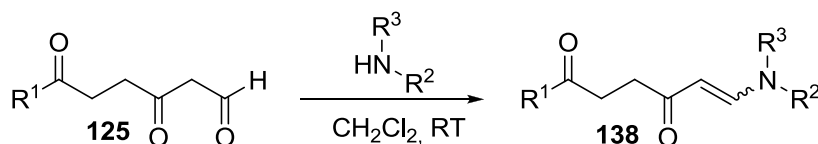
| Nr. | Substrat  | Ylid | Produkt   | Ausbeute<br>(E:Z)            |
|-----|---|------|---|------------------------------|
| 7   |    | 137  |   | 32% <sup>b)</sup><br>(>20:1) |
| 8   |    | 136  | <br>+<br>     | 75%<br>(9:1)                 |
| 9   |    | 136  | <br>+<br>    | 43%<br>(10:1)                |
| 10  |  | 137  | <br>+<br> | 44%<br>(18:1)                |

<sup>a)</sup> Es wurde zusätzlich der Aldehyd **111o** in 31% Ausbeute isoliert; <sup>b)</sup> das Produkt enthielt noch eine Verunreinigung (ca. 10%), die nicht mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte.

Bei Umsetzung von Substrat **108e** mit zwei verschiedenen Yliden konnten die Alkene **134a** und **134b** in guter Ausbeute isoliert werden (Einträge 1 und 2). Dies zeigt, dass der Aldehyd **126e**, der zuvor nur in 5% Ausbeute isoliert werden konnte, tatsächlich in viel größerer Menge aus der Ozonolyse erhalten wird und der Verlust von Produkt bei der Aufreinigung für die geringe Ausbeute verantwortlich ist. Dies konnte noch für einige weitere Substrate gezeigt werden, wobei das Produkt **134c** aus einem Gemisch der Cyclohexenone **108d** und **7d** in moderaten 27% erhalten wurde (Eintrag 3). Die Verbindung **134e** wurde ebenfalls nur in 20% Ausbeute erhalten (Eintrag 5), jedoch lief die Wittig-Reaktion in diesem Fall nicht sauber ab und es wurde zusätzlich ein größerer Teil des entsprechenden Aldehyds **111o** (31%) isoliert. Die Tatsache, dass in diesem Versuch mehr Aldehyd isoliert wurde, als in der zuvor gezeigten beabsichtigten Synthese von **111o**, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die

Geschwindigkeit der Aufreinigung und die Menge an verwendetem Silicagel vermutlich einen großen Einfluss auf die erhaltene Menge an Produkt haben. Es wurden bei Verwendung des Substrats **108i** zwei interessante 1,3,6-Tricarbonylverbindungen **134f** und **134g** in moderater Ausbeute erhalten, die eine hohe Dichte an funktionellen Gruppen aufweisen (Einträge 6 und 7). Die Substrate vom Typ **7** lieferten ebenfalls akzeptable bis gute Ausbeuten der Alkene (Einträge 8-10), wobei die Gemische der gezeigten Isomere jeweils in etwa äquimolarem Verhältnis erhalten wurden. Die Selektivität der Olefinierungen war stets zugunsten des *E*-Produkts, wobei Ylid **137** meist etwas bessere Selektivität zeigte als Ylid **136**.

Es konnte somit auch für  $\beta$ -Ketoaldehyde **125** gezeigt werden, dass diese in guten Ausbeuten aus der Ozonolyse hervorgehen, die Bildung von Produktgemischen in deren *Wittig*-Reaktion ist für deren weitere Verwendung allerdings etwas hinderlich. Es wurde herausgefunden, dass die Verbindungen **125** in Kondensationen mit primären und sekundären Aminen die vinylogenen Amide **138** bilden (Schema 42). Die Ergebnisse zu dieser Reaktion sind in Tabelle 9 eingetragen.

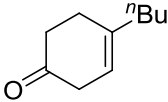
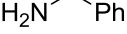
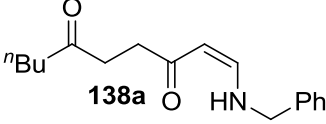
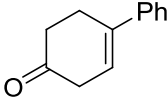

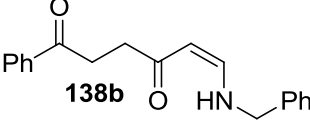
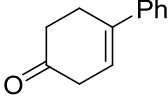
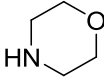
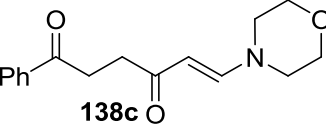


**Schema 42:** Bildung von vinylogenen Amidinen **138** in Kondensationsreaktionen zwischen  $\beta$ -Ketoaldehyden **125** und primären und sekundären Aminen.

Hierbei zeigte sich, dass primäre Amine wie Benzylamin das *Z*- und sekundäre Amine ausschließlich das *E*-Produkt bilden. Dies ist höchstwahrscheinlich der thermodynamischen Stabilität der Produkte geschuldet, wobei das *Z*-Produkt bei Kondensation mit primären Aminen stabiler ist, da sich in diesem Fall eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Amid-Sauerstoffatom ausbilden kann. Es wurden akzeptable bis gute Ausbeuten der vinylogenen Amide erzielt, die für Substrat **7e** etwas besser waren als für **7d**, was auch in der zuvor gezeigten *Wittig*-Reaktion der Fall war. Die Ausbeuten der Produkte sind für diese beiden Reaktionen bei gleichen Substraten nahezu identisch.

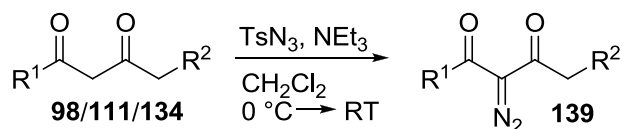
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es mittels Derivatisierung der Aldehyde der Typen **125** und **126** gelang zu beweisen, dass die Sequenz aus Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und Ozonolyse der monosubstituierten Verbindungen des Typen **7** und **108** einen effizienten Zugang zu diesen Carbonylverbindungen ermöglicht. Sie sind allerdings zu labil gegenüber Chromatographie an Silicagel, um auf diesem Weg in Reinform und guten Ausbeuten erhalten zu werden.

**Tabelle 9:** Ergebnisse zur Darstellung vinyloger Amide **138** aus Produkten des Typs **7** mittels Ozonolyse, Reduktion und Kondensation.

| Nr. | Substrat   | Amin  | Produkt   | Ausbeute |
|-----|--|---|---|----------|
| 1   | <br><b>7d</b> |  | <br><b>138a</b> | 42%      |
| 2   | <br><b>7e</b> |  | <br><b>138b</b> | 75%      |
| 3   | <br><b>7e</b> |  | <br><b>138c</b> | 67%      |

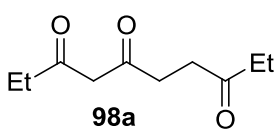
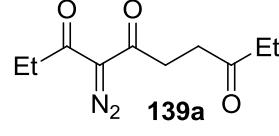
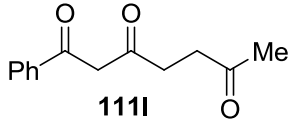
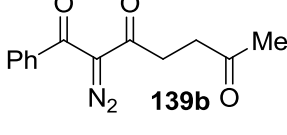
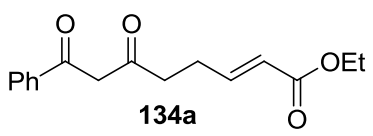
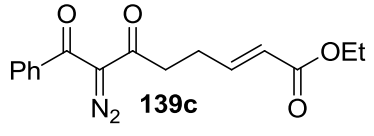
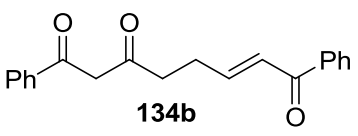
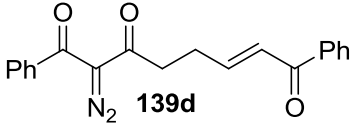
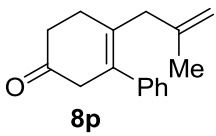
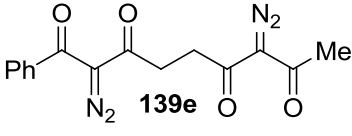
### 3.1.4 Synthese von Diazoverbindungen aus ausgewählten Vertretern der hergestellten Tri- und Tetracarbone

Die Überführung der erhaltenen 1,3-Dicarbonylverbindungen in deren korrespondierende  $\text{BF}_2$ -Komplexe ist zwar nützlich für deren Charakterisierung, aber die chemischen Transformationen solcher geschützter 1,3-Dicarbonyle sind sehr begrenzt. Daher wurde eine synthetisch wertvollere Möglichkeit der Unterdrückung der Tautomerie von Tri- und Tetracarbonylverbindungen mittels Diazotierung in Betracht gezogen. Hierfür wurden die zuvor erhaltenen 1,3-Dicarbonyle **98**, **111** oder **134** mit Tosylazid analog Schema 43 umgesetzt.

**Schema 43:** Synthese von Diazoverbindungen **139** aus 1,3-Dicarbonylderivaten **98**, **111** und **134**.

Die erhaltenen Ergebnisse der Diazotierungen sind in Tabelle 10 eingetragen.

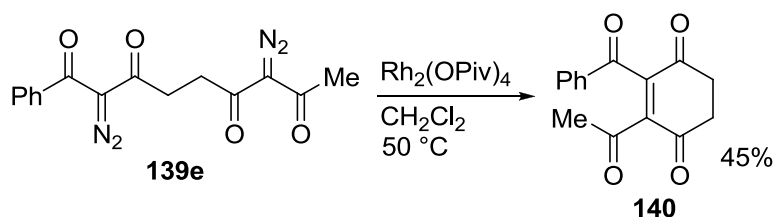
**Tabelle 10:** Ergebnisse der Diazotierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen analog Schema 43.

| Nr. | Substrat   | Produkt  | Ausbeute |
|-----|--|--|----------|
| 1   | <br><b>98a</b>  | <br><b>139a</b>  | 86%      |
| 2   | <br><b>111l</b> | <br><b>139b</b>  | 69%      |
| 3   | <br><b>134a</b> | <br><b>139c</b>  | 100%     |
| 4   | <br><b>134b</b> | <br><b>139d</b>  | 62%      |
| 5   | <br><b>8p</b>  | <br><b>139e</b> | 61%      |

Die gezeigten Diazoverbindungen konnten in guter bis zu quantitativer Ausbeute für Derivat **139c** aus den zuvor isolierten Dicarbonylverbindungen erhalten werden (Einträge 1-4). Für die Synthese des Bis(diazo)-1,3,6,8-tetraketons **139e** wurde eine Synthesesequenz aus Ozonolyse, Reduktion und Diazotierung angewendet, wobei in diesem Fall 4-Nosylazid als Diazotierungsreagenz eingesetzt wurde, da Tosylamin nicht vom Produkt abgetrennt werden konnte. Das Produkt **139** wurde in dieser Eintopfsynthese in deutlich höherer Ausbeute erhalten als das freie Tetraketon **111p** (vgl. Tabelle 6), was erneut zeigt, dass ein Verlust von Material während der Aufarbeitung für dessen moderate Ausbeute verantwortlich war.

Diazoverbindungen besitzen ein breites Anwendungsspektrum im Bereich Übergangsmetall-katalysierter Carbenreaktionen, wie z.B. Cyclopropanierungen, Cyclisierungen mittels Insertion in  $\sigma$ -Bindungen und Cycloadditionen von Yliden.<sup>[79]</sup> Inspiriert von diesen Arbeiten wurde für Verbindung **139e** eine intramolekulare Ringschlussreaktion mittels Dimerisierung der Carbenoiden Diazo-Kohlenstoffe in Betracht gezogen. Reaktionen dieser Art sind vor allem für Rutheniumkomplexe bekannt und führen zur selektiven Bildung von Z-Alkenen.<sup>[80]</sup> Die Verwendung des Katalysators Ru(Cp)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> führte allerdings zu keiner Reaktion und das Startmaterial wurde zurückgewonnen. Stattdessen konnte die gewünschte Cyclisierung unter Verwendung von Rh-Katalysatoren herbeigeführt werden (Schema 44).





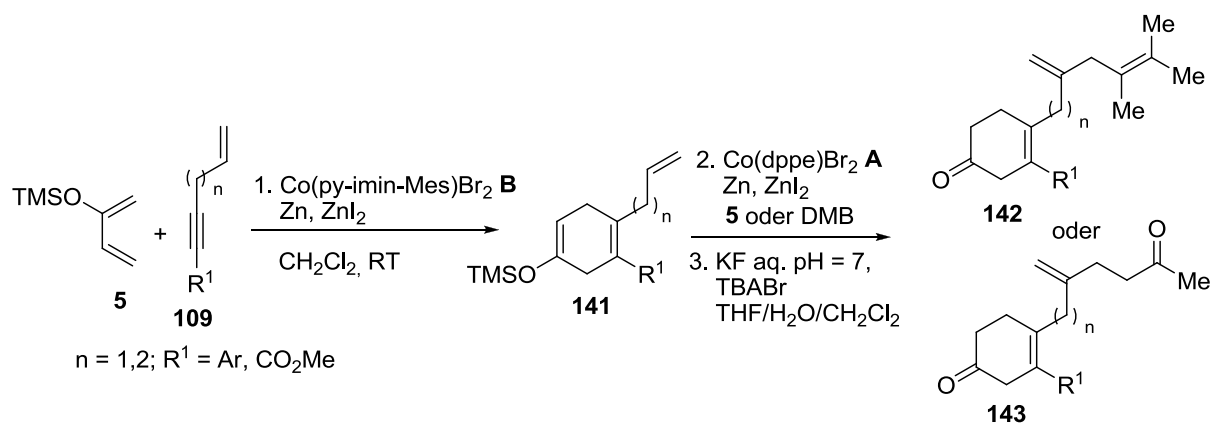
**Schema 44:** Anwendung von Diazoverbindung **139e** in einer Rh-katalysierten Cyclisierungsreaktion.

Die Zugabe einer verdünnten Lösung der Diazoverbindung zu einer refluxierenden Lösung von Rhodiumpivalat in Dichlormethan lieferte das Diacyl-substituierte Cyclohexen-1,4-dion **140** in 45% Ausbeute. Rhodium(II)-acetat war auch ein geeigneter Katalysator, lieferte allerdings eine etwas geringere Ausbeute (33%).

### 3.1.5 Konsekutive Reaktionssequenzen aus Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und 1,4-Hydrovinylierung

Zur Synthese höherer Polycarbonylverbindungen als den bisher beschriebenen Tri- und Tetracarbylenen mittels Ozonolyse und Reduktion müssen statt den beschriebenen  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Cyclohexenonen **7** bzw. **108** Polyenvorläufer eingesetzt werden. Die im Abschnitt 3.1.1 gezeigte Reaktion (vgl. Tabelle 3) zwischen Dien **5** und 1-Phenylpent-1-in-4-en (**109a**) lieferte in geringer Ausbeute das Produkt **7n** in einer Tandemreaktion aus [4+2]-Cycloaddition und 1,4-Hydrovinylierung. Produkte dieses Typs liefern nach Ozonolyse interessante Pentacarbylene, weshalb Synthesesequenzen aus Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und 1,4-Hydrovinylierung zur Synthese solcher Vorläufer eingehender untersucht wurden. Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit *Florian Erver* durchgeführt, der in seiner Dissertation unter anderem die Kombination Cobalt-katalysierter Transformationen in Eintopfverfahren zur Synthese von Polyenen untersuchte.<sup>[81]</sup>

Dabei war in dieser Arbeit vor allem die Kombination von *meta*-selektiver *Diels-Alder*-Reaktion mit anschließender 1,4-Hydrovinylierung von Interesse. Dieser Ansatz liefert zum einen sehr gute Regioselektivität im *Diels-Alder*-Reaktionsschritt, zum anderen vermittelt der hierfür verwendete Katalysator **B** keine gleichzeitige 1,4-Hydrovinylierung und ermöglicht somit den Einsatz eines anderen Butadiens mit Katalysator **A** im zweiten Schritt (Schema 45).

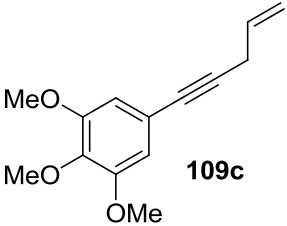
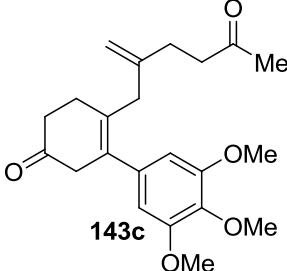
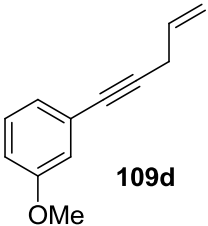
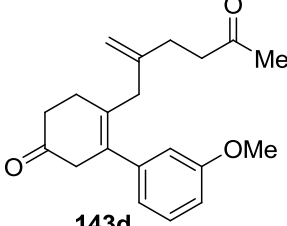
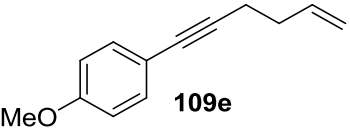
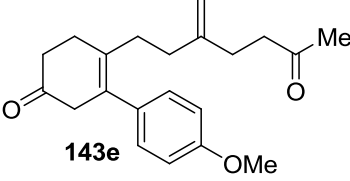
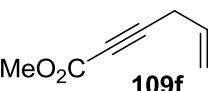
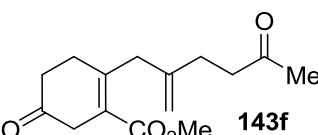


**Schema 45:** *Diels-Alder*/Hydrovinylierungssequenzen für den modularen Aufbau von Trienen **142** und Dienen **143**.

Enine des Typs **109** wurden im ersten Reaktionsschritt mit Dien **5** und Katalysator **B** umgesetzt, sodass intermediär Silylenolether **141** in vollständiger Regioselektivität erhalten wurden. Im Anschluss wurde Katalysator **A** entweder mit Dien **5** oder 2,3-Dimethylbutadien (DMB) zugegeben, um nach Abspaltung der TMS-Gruppen Trienketone **142** bzw. Diendiketone **143** zu erhalten. Die Ergebnisse zu Reaktionssequenzen dieser Art sind in Tabelle 11 eingetragen.

**Tabelle 11:** Ergebnisse für die Umsetzung nicht konjugierter Enine in *Diels-Alder*/Hydrovinylierungssequenzen zur Darstellung von Produkten **142** und **143**.

| Nr. | Enin 109    | Dien     | Produkt 142/143 | Ausbeute |
|-----|-------------|----------|-----------------|----------|
| 1   |             | <b>5</b> |                 | 68%      |
| 2   |             | <b>5</b> |                 | 55%      |
| 3   | <b>109a</b> | DMB      |                 | 74%      |
| 4   | <b>109b</b> | DMB      |                 | 64%      |

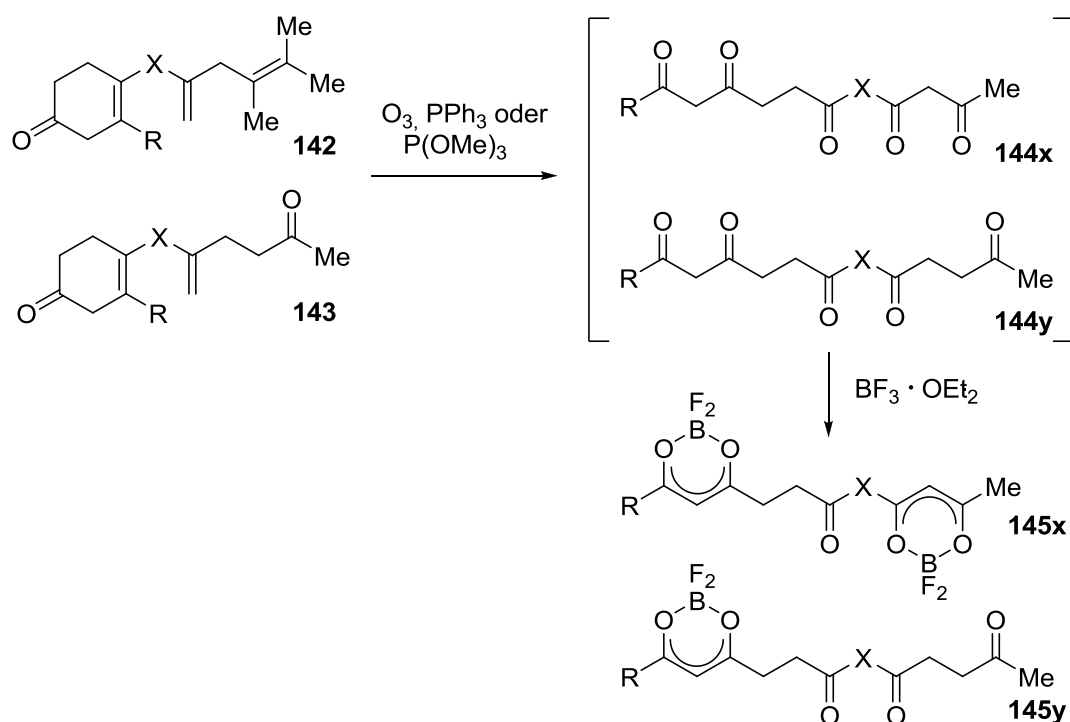
| Nr. | Enin 109  | Dien | Produkt   | Ausbeute |
|-----|---|------|---|----------|
| 5   | <br>109c   | 5    | <br>143c  | 82%      |
| 6   | <br>109d   | 5    | <br>143d  | 70%      |
| 7   | <br>109e   | 5    | <br>143e  | 37%      |
| 8   | <br>109f | 5    | <br>143f | 29%      |

Diese Reaktionssequenzen lieferten gute bis sehr gute Ausbeuten im Bereich von 55-82% für die meisten Produkte der Typen **142** und **143** (Einträge 1-6). Die Umsetzung des *p*-Methoxyphenylenins **109e** lieferte das entsprechende Produkt **143e** in etwas geringerer Ausbeute von 37%, was aber immer noch akzeptabel für eine Umsetzung über drei Stufen ist (Eintrag 7). Der Ester **143f** lieferte ebenfalls eine moderatere Ausbeute von 29%, was gewissermaßen zu erwarten war, da funktionalisierte Substrate auch in der zuvor gezeigten Synthese der Produkte **7** und **108** geringere Ausbeuten lieferten, insbesondere bei Verwendung von Katalysator **B**.

Es kann zusammengefasst werden, dass sich einige Vorläufer zur Synthese von Polycarbonylverbindungen mittels Kombination der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion und 1,4-Hydrovinylierung herstellen lassen. Der Zugang zu diesen komplexen Verbindungen gelingt dabei in einer effizienten Reaktionssequenz mit hoher Selektivität für die gewünschten Strukturen und in einer atomökonomischen Weise. Im nächsten Abschnitt soll nun gezeigt werden, dass aus diesen Produkten tatsächlich die gewünschten Pentaketone erhalten werden können.

### 3.1.6 Synthese und Charakterisierung von Pentaketonen

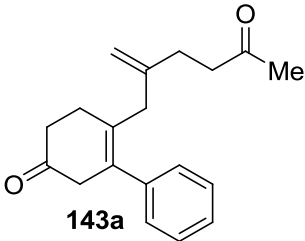
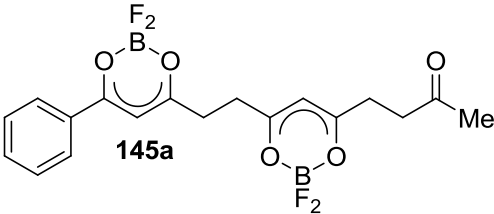
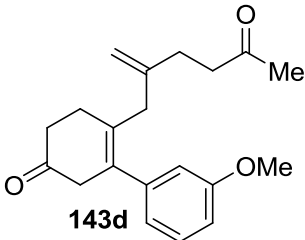
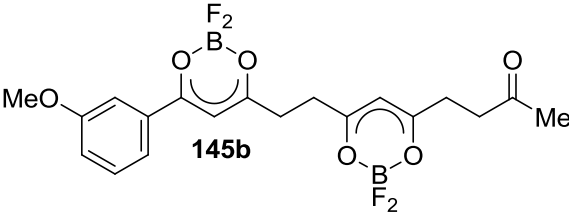
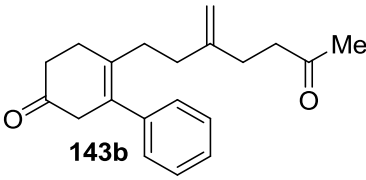
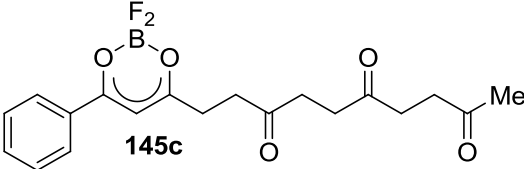
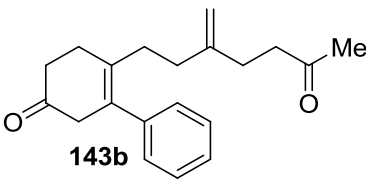
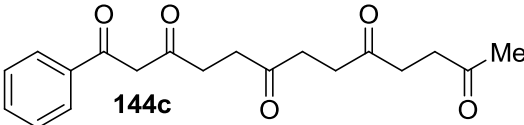
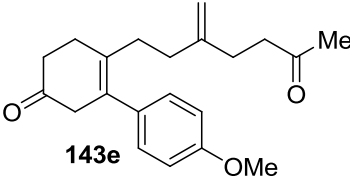
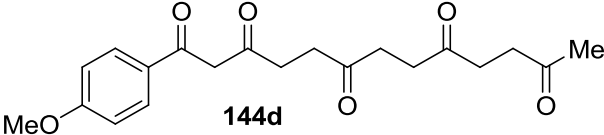
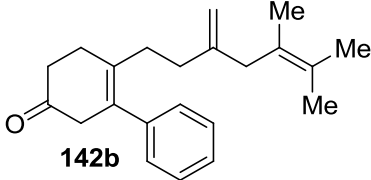
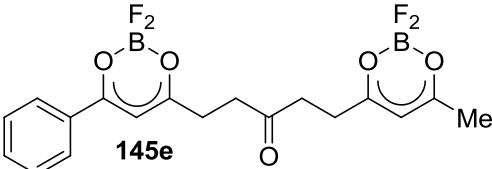
Die im Abschnitt 3.1.5 erhaltenen Produkte **142** und **143** wurden in Ozonolysen mit anschließender Reduktion zu den entsprechenden Ketonen **144** umgesetzt, die in die entsprechenden  $\text{BF}_2$ -Komplexe **145** überführt wurden, um die Produkte isolieren und charakterisieren zu können (Schema 46). Insbesondere dann, wenn die Produkte mehr als eine 1,3-Dicarbonyleinheit aufweisen, ist die Charakterisierung als  $\text{BF}_2$ -Komplex hilfreich, da wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erwähnt in diesen Fällen komplexe NMR-Spektren erhalten werden und die Produkte gegenüber Silicagel mitunter so labil sind, dass sie sich nicht mittels Säulenchromatographie erhalten lassen.

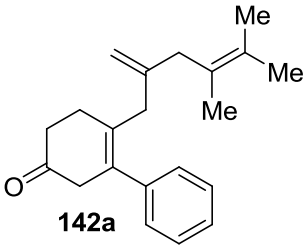
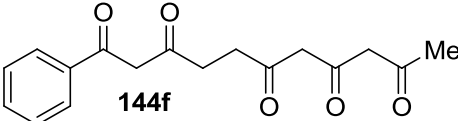


**Schema 46:** Ozonolyse von Substraten der Typen **142** und **143** zur Darstellung von Pentacarbonylen **144** und deren Überführung in  $\text{BF}_2$ -Komplexe **145**.

Die Ergebnisse dieser Transformationen sind in Tabelle 12 eingetragen. Die Isolierung der mono- und bis- $\text{BF}_2$ -Addukte **145a-d** gelang in moderaten Ausbeuten von 20-38% mittels Säulenchromatographie an Kieselgel. Das Interesse dieser Untersuchungen diente aber in erster Linie der Isolierung und eindeutigen Charakterisierung dieser Polycarbonylverbindungen ungeachtet der Ausbeuten, da schon für die einfacheren Tri- und Tetracarbonyle gezeigt werden konnte, dass deren Handhabung nicht trivial ist.

**Tabelle 12:** Ergebnisse der Synthese freier Pentacarbonylverbindungen **144** bzw. deren korrespondierender BF<sub>2</sub>-Komplexe **145**.

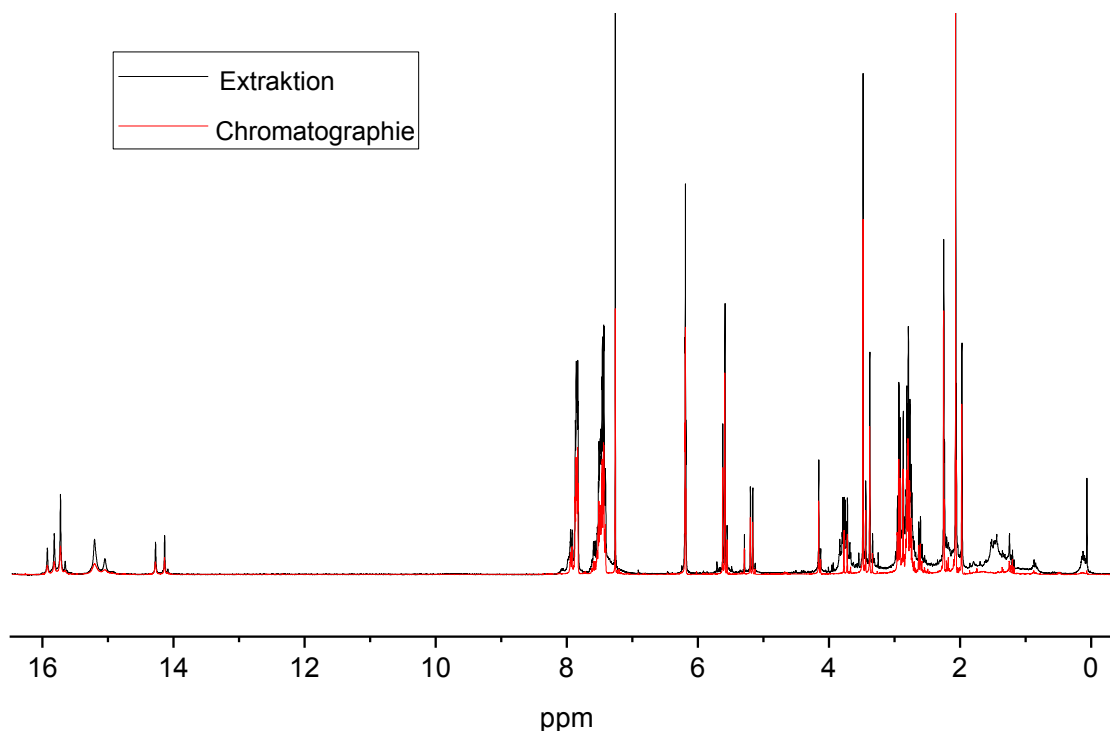
| Nr. | Substrat  | Produkt 144/145  | Ausbeute                               |
|-----|---|--|--|
| 1   |    |    | 23%                                    |
| 2   |    |    | 36%                                    |
| 3   |  |  | 20% <sup>a)</sup>                      |
| 4   |  |  | 59% <sup>b)</sup><br>50% <sup>c)</sup> |
| 5   |  |  | 17% <sup>c)</sup>                      |
| 6   |  |  | 38%                                    |

| Nr. | Substrat   | Produkt 18/19   | Ausbeute                               |
|-----|--|---|--|
| 7   | <br><b>142a</b> | <br><b>144f</b> | 90% <sup>d)</sup><br>18% <sup>b)</sup> |

<sup>a)</sup> Die Ausbeute bezieht sich auf die Bildung des BF<sub>2</sub>-Addukts aus der zuvor isolierten 1,3-Dicarbonylverbindung **144c** mit BF<sub>3</sub>-Etherat in Dichloromethan; <sup>b)</sup> Reduktion des Ozonids wurde mit PPh<sub>3</sub> durchgeführt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt; <sup>c)</sup> Reduktion des Ozonids wurde mit P(OMe)<sub>3</sub> durchgeführt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt; <sup>d)</sup> Reduktion des Ozonids wurde mit P(OMe)<sub>3</sub> durchgeführt. Das Produkt wurde mittels Extraktion gereinigt.

Durch Komplexierung mit BF<sub>3</sub>-Etherat war eine unzweifelhafte Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum möglich und es wurden nur 1,3-Dicarbonyleinheiten in die entsprechenden BF<sub>2</sub>-Komplexe überführt, während 1,4-Dicarbonyl-Struktureinheiten unberührt blieben. Unter Umständen kann dies synthetisch genutzt werden, da die 1,3-Dicarbonyle nun geschützt vorliegen und andere Carbonylgruppen weiterhin für gezielte Folgeschritte zur Verfügung stehen.

Um zu beweisen, dass die erhaltenen Ausbeuten an Pentacarbonylen nach Ozonolyse deutlich höher sind, wurde versucht einige der Pentacarbonylderivate zu isolieren. Dies gelang gut für das Produkt **144c**, das eine 1,3-Dicarbonyleinheit aufweist. Hier konnte das freie Pentaketon bei Reduktion des Ozonids mit PPh<sub>3</sub> oder P(OMe)<sub>3</sub> in akzeptabler Ausbeute (50-59%) nach Säulenchromatographie erhalten werden (Eintrag 4). Für das entsprechende *p*-Methoxyphenylderivat **144d** gelang die Isolierung nur in moderaten 17% (Eintrag 5). Ebenso konnte Produkt **144f**, das aus einer 1,3-Dicarbonyl- und einer 1,3,5-Tricarbonyl-Untereinheit besteht, mittels Säulenchromatographie nur in moderater Ausbeute von 18% isoliert werden. Bei Verwendung von P(OMe)<sub>3</sub> als Reduktionmittel und wässriger Extraktion des Phosphat-Nebenprodukts konnte dieses Produkt allerdings in sehr guter Ausbeute erhalten werden, Abbildung 2 zeigt einen Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Verbindung **144f** nach chromatographischer Reinigung und nach Extraktion.



**Abbildung 2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Verbindung **144f** nach Chromatographie (rot) und nach Extraktion (schwarz).

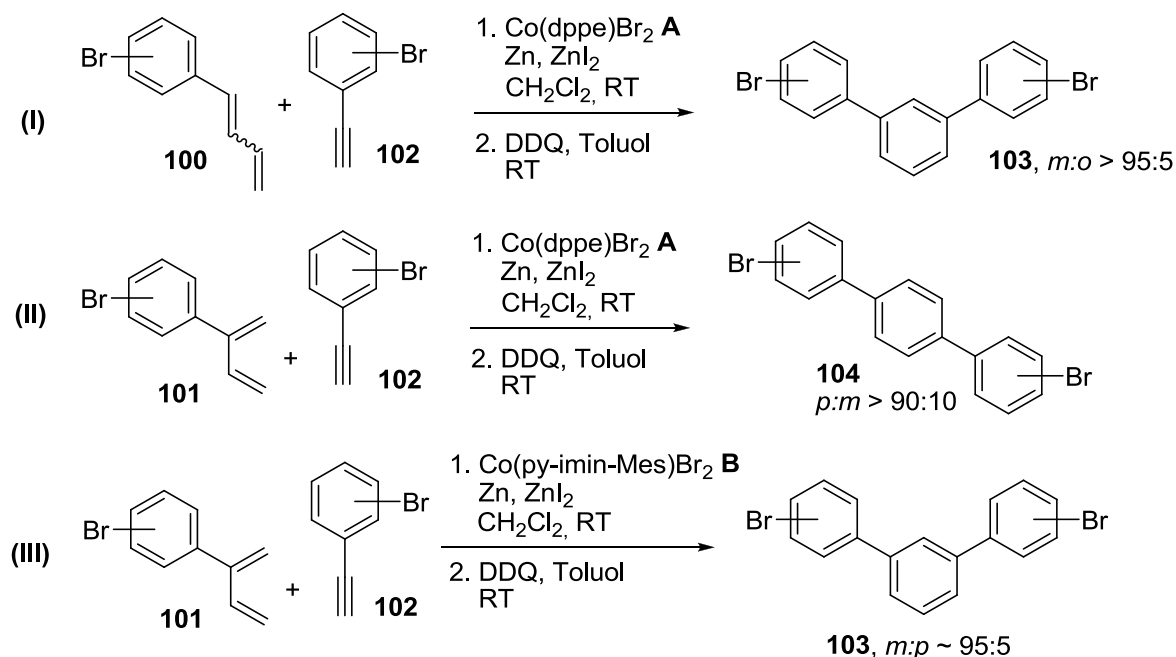
Es ist leicht zu erkennen, dass in beiden Fällen die gleiche Verbindung erhalten wurde, das extrahierte Produkt wies dabei etwas mehr Verunreinigungen im aliphatischen Bereich auf, ansonsten stimmen die Spektren aber nahezu überein, was zeigt, dass sich die Carbonylverbindungen allein durch Extraktion in vergleichsweise hoher Reinheit erhalten lassen.

Es kann zusammengefasst werden, dass es möglich ist, eine Reihe von Pentacarbonylderivaten aus nicht konjugierten Eninen durch geschickte Kombination von Cobalt-Katalyse und Ozonolyse zu erhalten. Die Charakterisierung und vor allem die Reinigung der Polycarbonylverbindungen sind dabei allerdings nicht einfach, es sollten im besten Falle direkt Wege der Derivatisierung solcher Verbindungen, z.B. in intramolekularen Cyclisierungen, wie sie von *Laura Kersten* beschrieben wurden, beschritten werden, um beispielsweise Phenole aus geeigneten Vorläufern zu erhalten.

## 3.2 Darstellung von Brom- und Cyano-funktionalisierten Aromaten als Ausgangsmaterialien für die Oberflächen-gestützte Synthese von Nanostrukturen

### 3.2.1 Darstellung Brom-funktionalisierter Terphenyle mittels Cobalt-katalysierter *Diels-Alder-Reaktion*

Wie bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt, eignet sich die Cobalt-katalysierte [4+2]-Cycloaddition hervorragend für die regiodivergente Synthese aromatischer Bausteine. Dabei ist es möglich selektiv 1,4-Cyclohexadiene aufzubauen, die anschließend mit DDQ zu substituierten Benzolderivaten oxidiert werden können. Führt man weitere Arylsubstituenten in die Startmaterialien ein, können auf einfache und atomökonomische Weise funktionalisierte *para*- und *meta*-Terphenyle generiert werden. Hierfür ergeben sich prinzipiell drei Möglichkeiten (Schema 47). In dieser Arbeit sind vor allem Halogen- und insbesondere Bromfunktionalitäten von Interesse, die von den verwendeten Cobalt-Katalysatoren hervorragend toleriert werden.

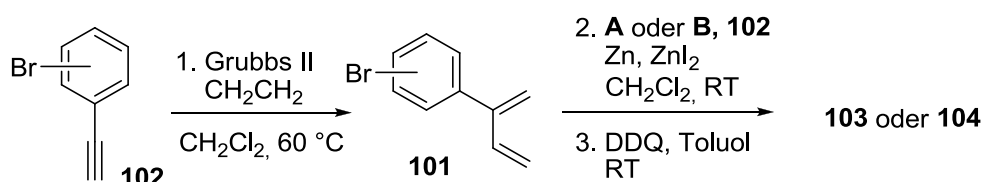


**Schema 47:** Möglichkeiten zur selektiven Erzeugung von gewinkelten (**103**) und linearen (**104**) Brom-funktionalisierten Terphenylen *via Diels-Alder-Reaktion* und Oxidation.

Die erste Möglichkeit (I) verwendet 1-Aryl-substituierte Butadiene **100** in Kombination mit Brom-substituierten Phenylacetylenen **102** und Katalysator A. In diesem Fall werden hochselektiv *meta*-Terphenyle erhalten. Die dabei verwendeten 1-Aryl-substituierten Diene



**100** werden in einer *Wittig*-Reaktion hergestellt, und müssen zuvor isoliert werden. Diese Substratkombination eignet sich leider nicht für die Synthese von *ortho*-Terphenylen durch Verwendung von Katalysator **B**, da hier nur sehr geringe oder keine Umsätze beobachtet werden. Die beiden anderen Wege bedienen sich 2-Aryl-substituierter Butadiene **101**, die bei Umsetzung mit Katalysator **A** und Alkinen **102** *para*-Terphenyle mit guter Regioselektivität, üblicherweise im Bereich größer 90:10 aufbauen (**II**), während diese Substratkombination mit Katalysator **B** *meta*-Terphenyle mit einer Selektivität im Bereich von 95:5 generiert (**III**). Zum Aufbau der 2-Aryl-substituierten Diene **101** kann auf eine Synthesesequenz zurückgegriffen werden, bei der in einem Eintopfverfahren ausgehend von einem Bromphenylacetylen **102** in einer Enin-Metathese mit Ethen das Dien **101** aufgebaut wird. Dieses wird anschließend durch Zugabe desselben Alkins **102** und des Cobalt-Katalysators in das entsprechende Cyclohexadien und nach Oxidation in das Terphenyl **103** bzw. **104** überführt (Schema 48).



**Schema 48:** Synthesesequenz zur Darstellung von Terphenylen **103** und **104** *via* Enin-Metathese, Cycloaddition und DDQ-Oxidation.

Diese Methoden wurden angewendet, um eine Reihe symmetrischer Brom-substituierter Terphenyle aufzubauen. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 13 aufgelistet.

**Tabelle 13:** Ergebnisse für die Synthese Brom-funktionalisierter *meta*- und *para*-Terphenyle mittels der Methoden **I**, **II** und **III** analog Schema 47.

| Nr. | Methode   | ArCCH  | Produkt | Ausbeute<br>103/104 <sup>a)</sup> |
|-----|-----------|--|---------|-----------------------------------|
| 1   | <b>I</b>  | 2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br><b>102a</b> |         | 37%                               |
| 2   | <b>II</b> | 2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br><b>102a</b> |         | 76%                               |

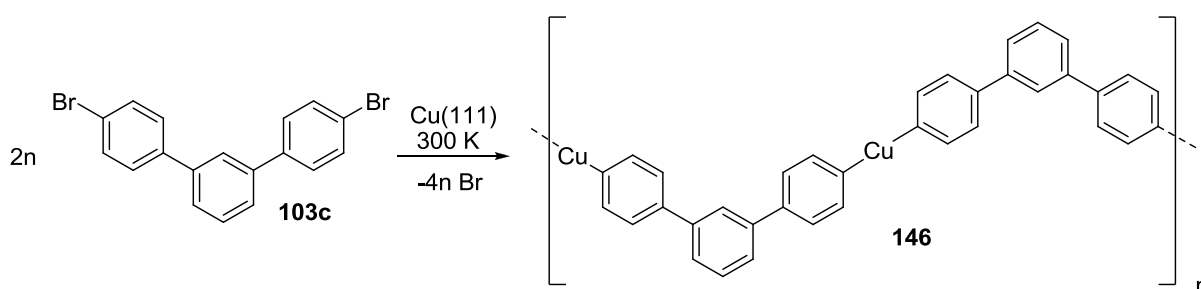
| Nr. | Methode | Ar   | Produkt            | Ausbeute<br>103/104 <sup>a)</sup> |
|-----|---------|--|--------------------|-----------------------------------|
| 3   | I       | 3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br><b>102b</b>   | <p><b>103b</b></p> | 77%                               |
| 4   | II      | 3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br><b>102b</b>   | <p><b>104b</b></p> | 70%<br>53% <sup>b)</sup>          |
| 5   | III     | 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br><b>102c</b>   | <p><b>103c</b></p> | 70%                               |
| 6   | III     | 3,5-BrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub><br><b>102d</b> | <p><b>103d</b></p> | 45%                               |
| 7   | II      | 3,5-BrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub><br><b>102d</b> | <p><b>104d</b></p> | --                                |

<sup>a)</sup> Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung; <sup>b)</sup> Ausbeute nach zusätzlichem Umkristallisieren aus Chloroform.

Die gewünschten Terphenyle **103** bzw. **104** konnten zumeist in guter Ausbeute erhalten werden. Lediglich die Synthese des 2,2'-(1,3-phenylene)-3,3',5,5'-tetrabromodiphenyls **103a** gelang nur in moderater Ausbeute von 37% über zwei Stufen, dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen, bei denen sich 1-(2-Bromphenyl)-1,3-butadien aufgrund des sterischen Anspruchs des Bromatoms in dieser Position weniger reaktiv zeigte als das 3- oder 4-Brom-substituierte Derivat.<sup>[82]</sup> Die Produkte **104a-103c** wurden in vergleichbar guter Ausbeute erhalten. Es spielte dabei keine Rolle, welche Methode bei der Herstellung zum Einsatz kam (Einträge 2-5). Tetrabrom-*m*-terphenyl **103d** wurde in etwas geringerer Ausbeute von 45% erhalten (Eintrag 6). Dies kann mit der deutlich geringeren Löslichkeit von **103d** im Vergleich zu den Dibromterphenylen erklärt werden. Die Reaktionsmischung erstarrte bei der Herstellung

dieses Derivates über Nacht komplett, sodass die Reaktion wegen mangelnder Durchmischung zum Erliegen gekommen sein könnte. Nichtsdestotrotz konnte Produkt **103d** mittels Säulenchromatographie erhalten werden. Das lineare Regioisomer **104d** wurde stattdessen nicht isoliert, es war so unlöslich, dass es beim Versuch der chromatographischen Reinigung verloren wurde. Im nächsten Abschnitt soll eine andere Syntheseroute zu diesem Produkt beschrieben werden.

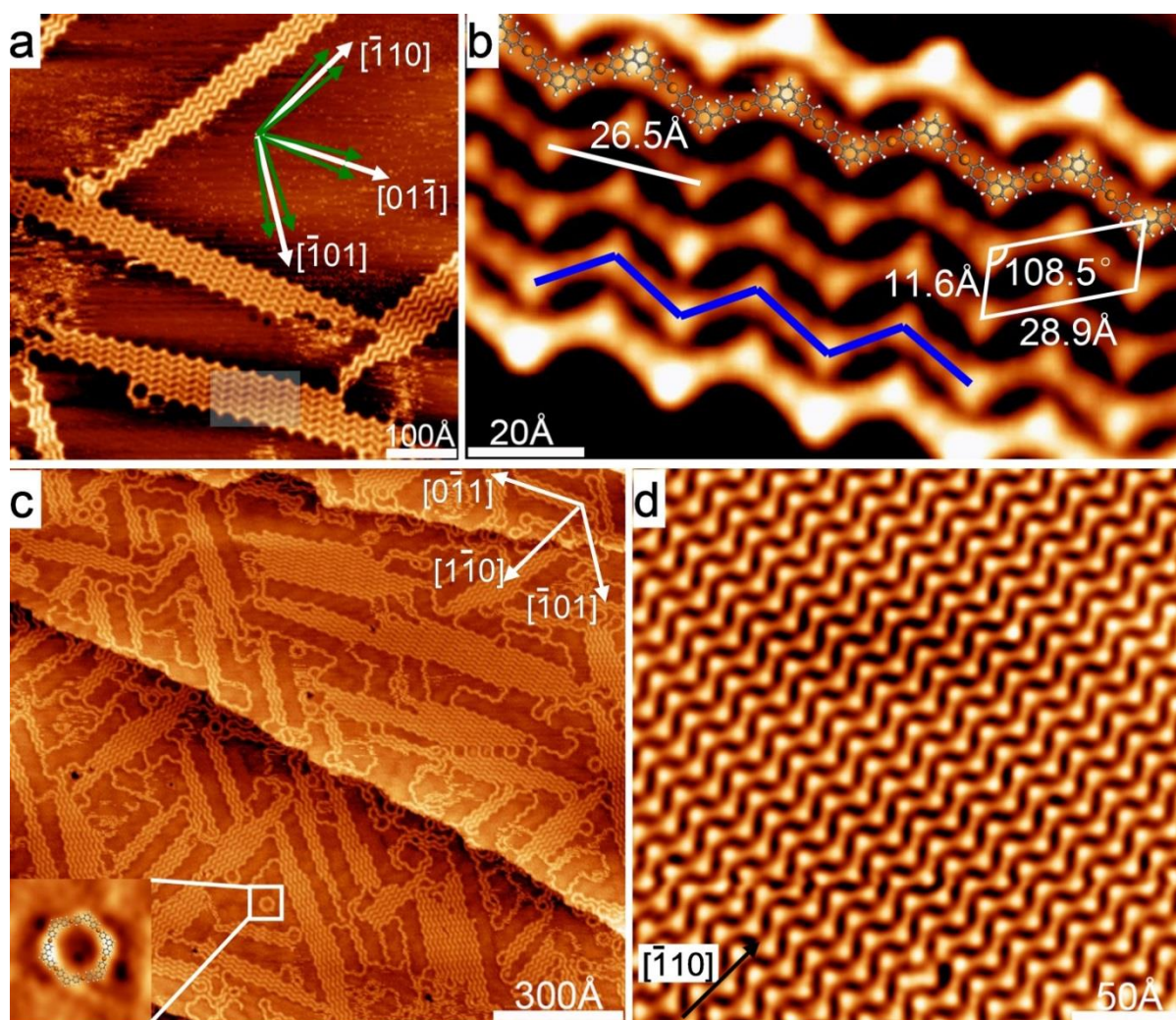
Die erhaltenen Produkte sind prinzipiell geeignete Ausgangsmaterialien für die Oberflächen-gestützte Synthese von Poly(phenylen)en auf Kupfer- oder Silbereinkristallen, die in Abschnitt 1.5 beschrieben wurde. Insbesondere das 4,4'-Dibrom-*m*-terphenyl (DMTP, **103c**) wurde eingehend von den Arbeitsgruppen *Gottfried* aus Marburg und *Zhu* aus Hefei (China) auf sein Verhalten bei Abscheidung auf einer Cu(111)-Oberfläche untersucht. Dies ist vor allem deshalb interessant, als dass bisher vornehmlich lineare aromatische Vorläufer zur Darstellung von Poly(*para*-phenylen)en<sup>[83]</sup> in der Oberflächen-gestützten *Ullmann*-Kupplung eingesetzt wurden. Verbindung **103c** ist gewinkelt und die resultierenden Oligomere und Polymere können somit Knicke eingehen, so dass für die möglichen Reaktionspfade mehr Freiheitsgrade vorliegen und völlig neue Strukturen ermöglicht werden. Die Untersuchungen in der AG *Zhu* zeigten zum einen, dass eine Abscheidung von **103c** auf Cu(111) bei Raumtemperatur zu einer Insertion von Kupferatomen in die C-Br-Bindung führt, sodass sich ein metallorganisches Polymer mit C-Cu-C-Bindungen bildet (Schema 49). Es wurde bei dieser Temperatur keine Bildung von C-C-Bindungen beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Insertion von Cu-Atomen keine radikalischen Zwischenstufen durchläuft, weil in diesem Fall zumindest in einem geringen Maße C-C-Bindungsknüpfungen beobachtet werden sollten.



**Schema 49:** Bildung eines metallorganischen Polymers **146** aus 4,4'-Dibrom-*m*-terphenyl (**103c**) auf Cu(111) bei 300 K.

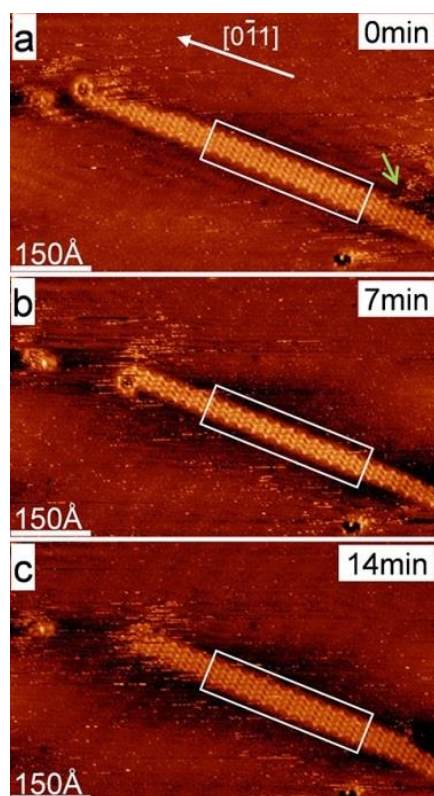
Dieses Polymer konnte mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) abgebildet werden. Eine Auswahl von Aufnahmen ist in Abbildung 3<sup>[84]</sup> gezeigt. Die STM-Aufnahme (a) zeigt lineare

Inseln von Ketten des Koordinationspolymers **146**, die bei niedrigem Bedeckungsgrad durch DMTP entstehen. In der Hochauflösung (b) dieser Strukturen ist ein Molekülmodell überlagert, sowie die Elementarzelle und die Länge der Gitterkonstante von 26.5 Å eingetragen. Die STM-Aufnahme (c) wurde bei höherem Bedeckungsgrad erhalten. Hier ist als besonders interessantes Detail ein hexagonales Koordinationshexamer zu erkennen. Aufgrund der gewinkelten Struktur von DMTP können demnach statistisch auch cyclische Polymere gebildet werden. Wenn DMTP bei erhöhter Substrattemperatur (440 K) abgeschieden wurde, bildeten sich große Inseln des Koordinationspolymers **146** (d).



**Abbildung 3:** STM-Aufnahmen von Koordinationspolymeren mit C-Cu-C-Bindungen: a) bei Abscheidung von **103c** und einer Substrattemperatur von 300 K, niedriger Bedeckungsgrad, Tunnelparameter:  $U = -3.6$  V,  $I = 0.02$  nA; b) Hochauflösung des schattierten Bereichs in a),  $U = -3.6$  V,  $I = 0.01$  nA; c) bei höherem Bedeckungsgrad,  $U = -2.75$  V,  $I = 0.08$  nA, links unten: Hochauflösung eines cyclischen Koordinationshexamers mit überlagertem Molekülmodell; d) bei Abscheidung von **103c** und einer Substrattemperatur von 440 K.

Dass bei der Abscheidung von DMTP auf Cu(111) große Flächen geordneter Strukturen entstehen, hat mehrere Gründe. Erstens ist hier wie im in der Einleitung beschriebenen Beispiel die Symmetrie von Substrat und Adsorbat aufeinander abgestimmt. DMTP sowie das zickzackförmige Koordinationspolymer **146** besitzen  $120^\circ$ -Winkel, die von der hexagonalen Symmetrie der Cu(111)-Oberfläche durch Templateffekte stabilisiert werden können.<sup>[85]</sup> Die Ketten bilden dabei Winkel von  $\pm 5^\circ$  relativ zu den Richtungen hoher Symmetrie des Substrats. Zweitens wird das Anwachsen einer Insel durch *van-der-Waals*-Kräfte zwischen den Ketten stabilisiert und die Ketten können sich zurückfalten, sodass zusammenhängende Inseln zum Teil aus nur einer einzelnen Kette bestehen können. Das Wachsen von Inseln ist somit energetisch günstiger als der Start einer neuen Kette. Drittens ist die Bildung des Koordinationspolymers unter den gegebenen Bedingungen reversibel, so dass zwischenzeitlich entstehende Defekte ausheilen können. Dies konnte durch zeitlich aufgelöste STM-Aufnahmen gezeigt werden. In Abbildung 4<sup>[84]</sup> ist zu erkennen, wie eine Insel von **146** zuerst in ihrer Breite schrumpft und anschließend wieder anwächst.

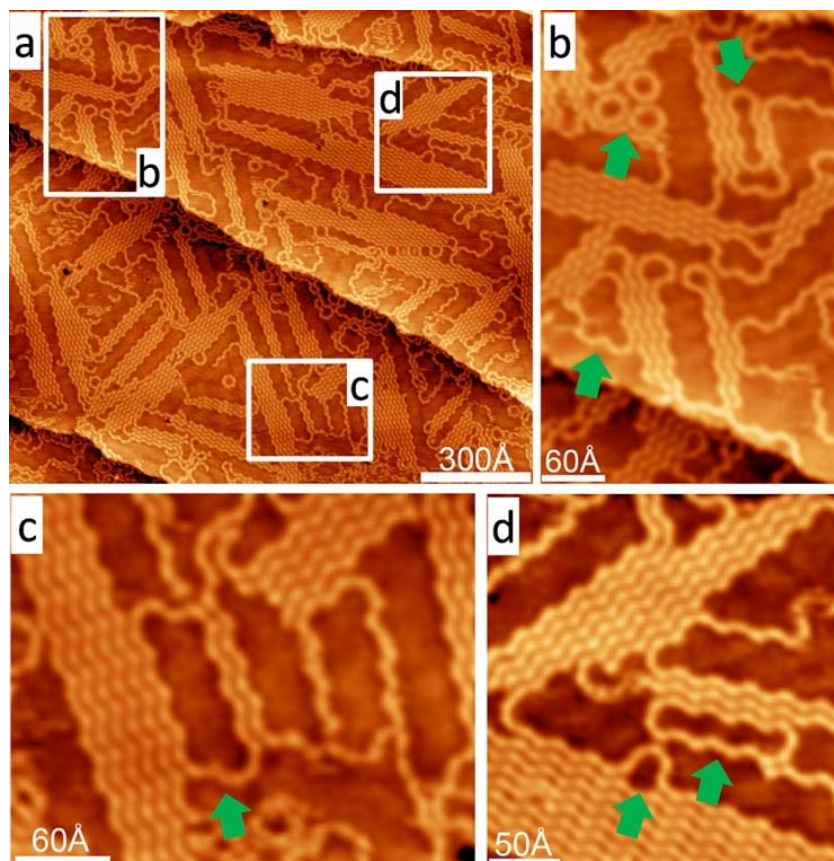


**Abbildung 4:** Zeitlich aufgelöste STM-Aufnahmen einer Insel von **146**, die bei 300 K erhalten wurde.

Die bei Raumtemperatur und darunter auftretende Bildung von Makrocyclen des Koordinationspolymers **146** wurde in weiteren Studien untersucht. In Abbildung 5 sind bei der Abscheidung von DMTP erhaltene Macrocyklen gezeigt. Es konnten Ringe des Typs

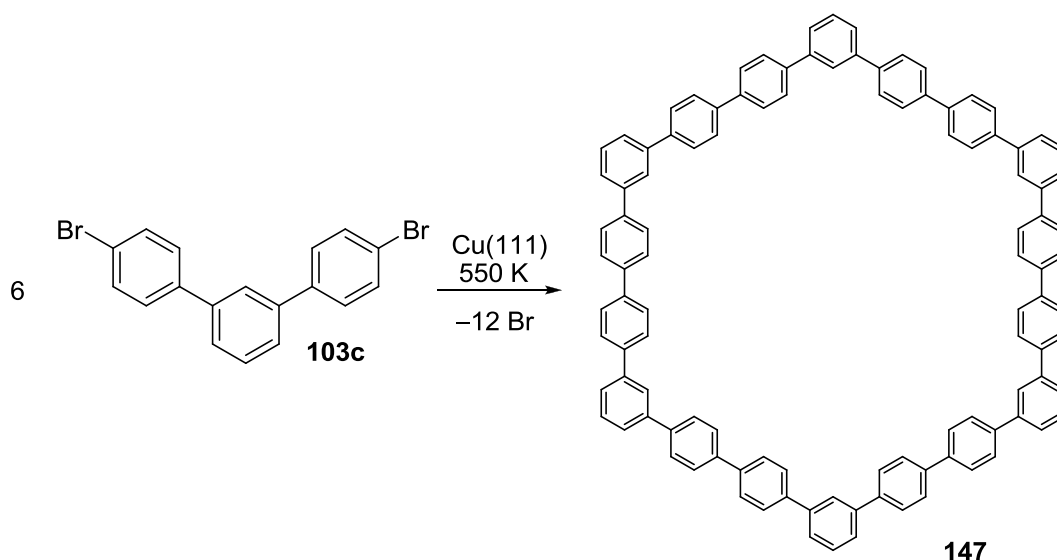


(MTP-Cu)<sub>n</sub> mit n = 6, 8, 14, 18, 22 beobachtet werden. Die Tatsache, dass diese Ringe bei niedrigeren Temperaturen auftreten und bei höheren ausschließlich Ketten gebildet werden, lässt darauf schließen, dass letztere die thermodynamisch stabilere Form sind, da sie sich zu dichteren Inseln packen können.



**Abbildung 5:** STM-Aufnahme organometallischer Oligomere und Polymere des Typs **146**. Bei einem Bedeckungsgrad von 0.55 ML<sup>[86]</sup>, Tunnelparameter: U = −2.75 V, I = 0.08 nA. (a) Überblick, (b,c,d) Vergrößerungen der markierten Bereiche in (a), Makrocyclen sind mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

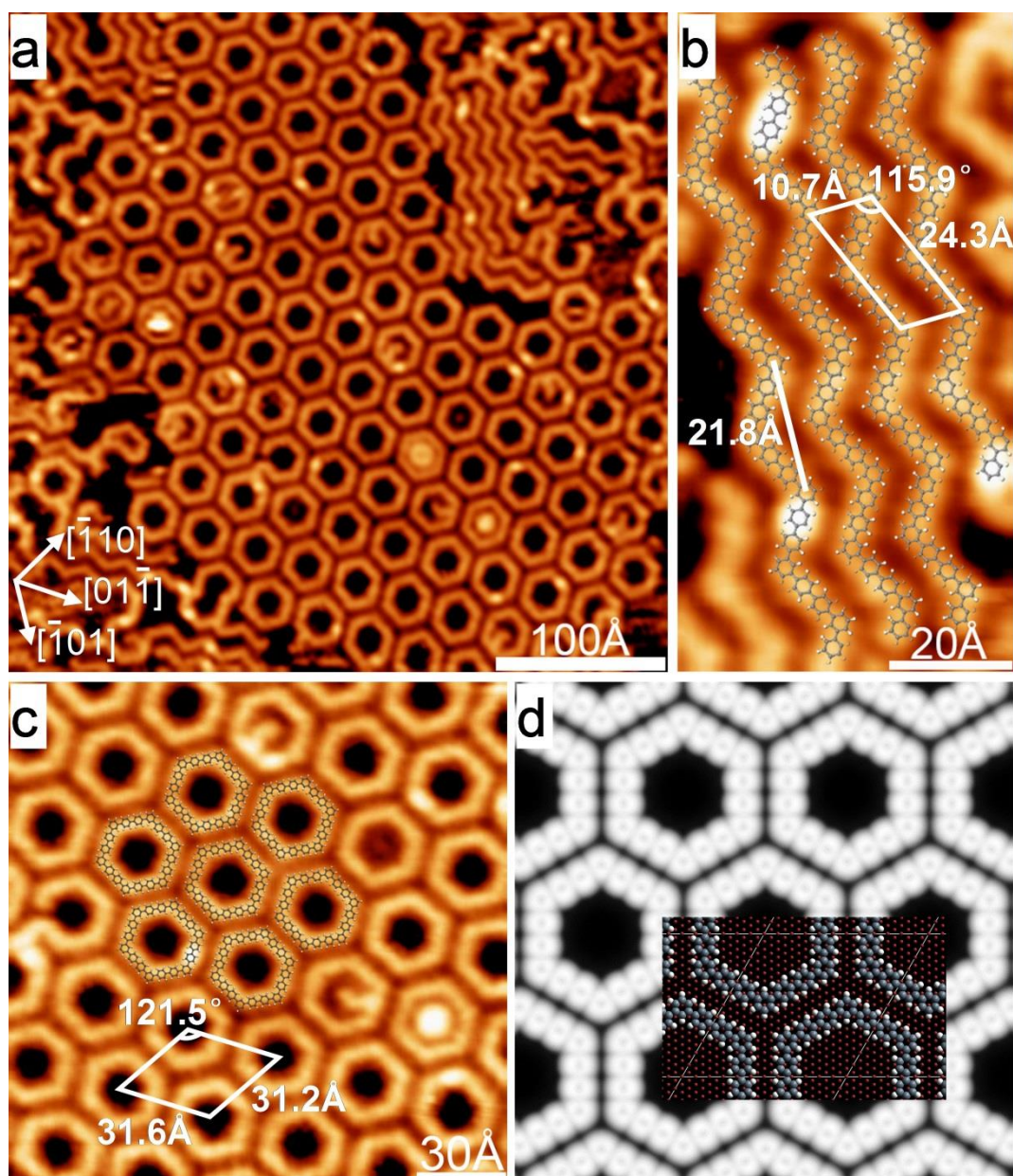
Die weniger stabilen Makrocyclen, insbesondere das Hexamer, sind mögliche Intermediate bei der Oberflächen-gestützten *Ullmann*-Kupplung zur Bildung von Kohlenwasserstoff-Makrocyclen wie Hyperbenzol (**147**).



**Schema 50:** Oberflächen-gestützte Synthese von Hyperbenzol (**147**) mittels Abscheidung von DMTP **103** auf Cu(111) bei einer Substrattemperatur von 550 K.

Wird DMTP bei noch höherer Temperatur abgeschieden, so werden keine metallorganischen Koordinationspolymere gebildet, sondern es kommt zur C-C-Bindungsknüpfung (Schema 50). Es bilden sich dabei neben kettenförmigen und anderen Strukturen geordnete Ansammlungen hexagonaler Ringe (Abbildung 6<sup>[84]</sup>). Größenbetrachtungen für die beobachteten Ringe und Ketten zeigen, dass nun keine C-Cu-C-Bindungen, sondern C-C-Bindungen vorliegen (b,c). Die hexagonalen Hyperbenzolringe ordnen sich, durch *van-der-Waals*-Wechselwirkungen stabilisiert, bevorzugt entlang der Richtungen hoher Symmetrie des Substrats an (a), was erneut den Templateinfluss der Cu(111)-Oberfläche zeigt. Es konnte darüber hinaus durch DFT-Berechnungen von *Hieringer* bestätigt werden, dass die beobachteten Struktur motive in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie stehen (d).

Es kann zusammengefasst werden, dass mit Hilfe der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion effizient und regioselektiv eine Reihe Brom-funktionalisierter Terphenyle aufgebaut werden konnte, die ein großes Anwendungspotential in der Oberflächen-gestützten Synthese organischer Nanostrukturen und vor allem Kohlenwasserstoff-Makrocyclen wie dem gezeigten Hyperbenzol (**147**) besitzen.

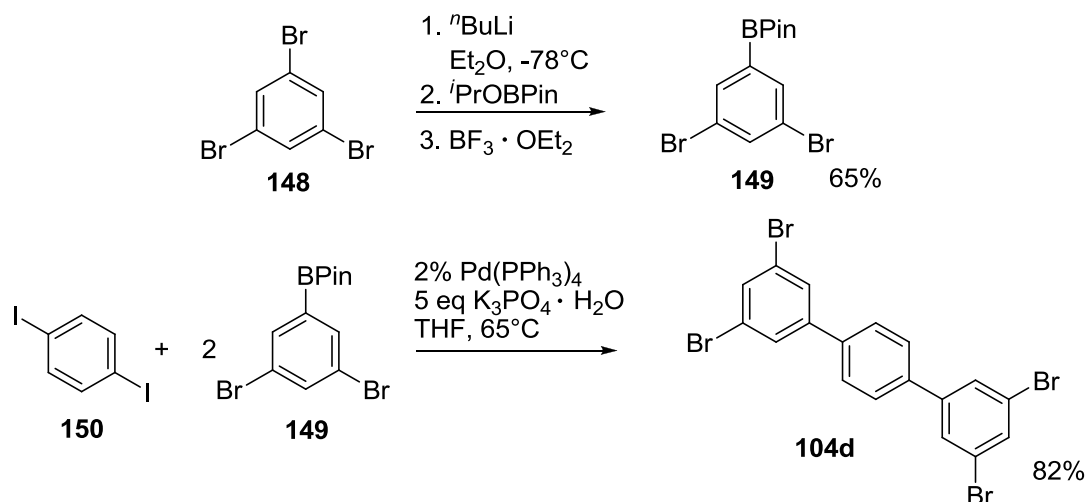


**Abbildung 6:** STM-Aufnahme eines Ensembles aus Hyperbenzol (**147**). (a) Übersichtsaufnahme bei Abscheidung von **103c** bei 550 K, die Aufnahme erfolgte bei 300 K, Tunnelparameter:  $U = -3.6$  V,  $I = 0.01$  nA; (b) Vergrößerung eines Ausschnitts mit oligomeren Ketten; (c) Vergrößerung eines Ausschnitts einer Insel aus Hyperbenzol-Molekülen (**147**) mit verschiedenen Defekten und Einschlüssen und überlagertem Molekülmodell sowie Elementarzelle; (d) DFT-berechnete STM-Abbildung für die gegebenen Tunnelparameter mit überlagertem Modell der relaxierten Struktur.



### 3.2.2 Darstellung von 3,3'',5,5''-Tetrabrom-*p*-terphenyl (**104d**) und dessen Anwendung in der Oberflächen-gestützten Synthese von Nano-Netzwerken

Im vorigen Abschnitt wurde versucht 3,3'',5,5''-Tetrabrom-*p*-terphenyl (**104d**) in einer Cobalt-katalysierten Cycloaddition aufzubauen. Hierbei ergaben sich aufgrund der schlechten Löslichkeit von **104d** Probleme in der Aufarbeitung und Reaktionsführung, sodass stattdessen die Darstellung von **104d** in einer *Suzuki*-Reaktion in Betracht gezogen wurde (Schema 51).

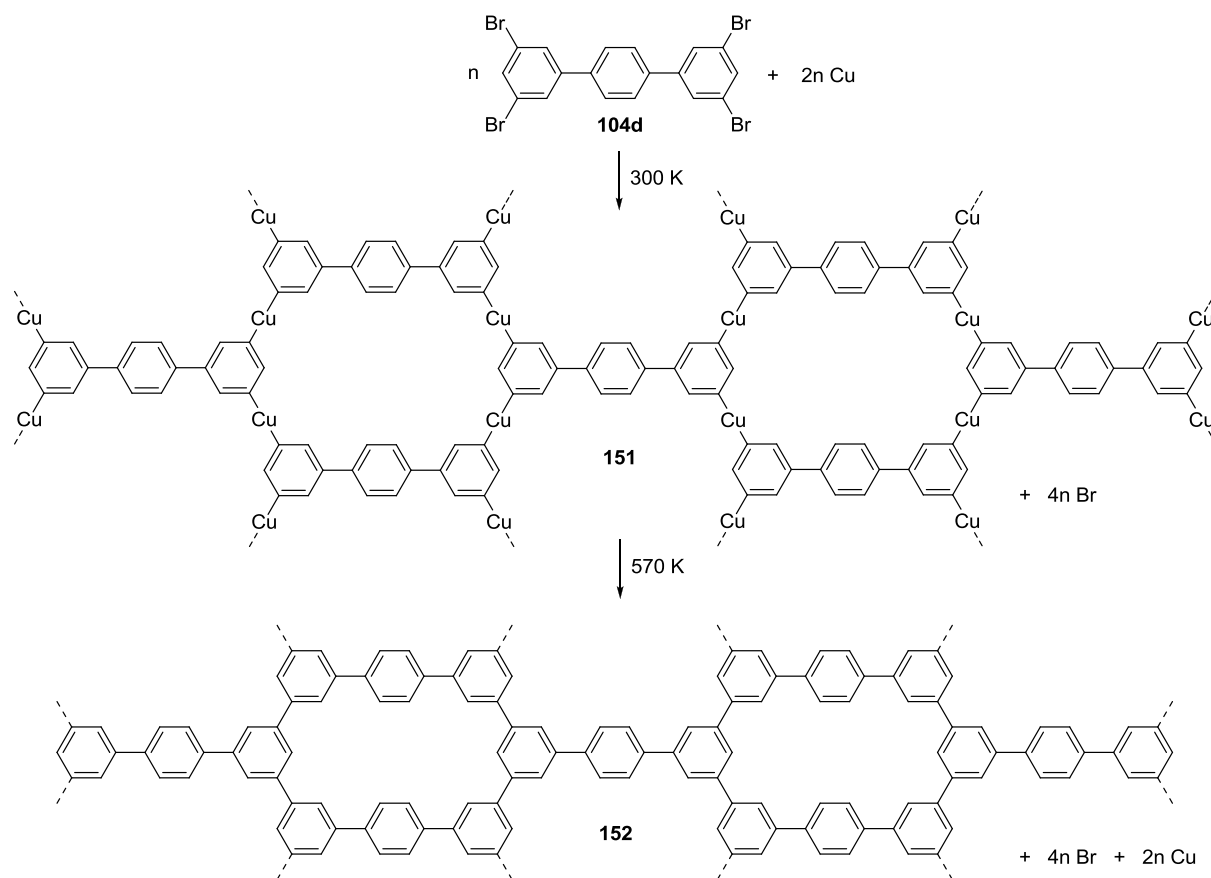


**Schema 51:** Synthese von Verbindung **104d** mittels doppelter *Suzuki*-Kupplung des Dibrombenzolboronsäureesters **149** an 1,4-Diiodbenzol (**150**).

Hierzu wurde zunächst der 3,5-Dibrombenzolboronsäureester **149** aus 1,3,5-Tribrombenzol (**148**) hergestellt, der im Anschluss in einer *Suzuki*-Kupplung mit 1,4-Diiodbenzol umgesetzt wurde. Das gewünschte Produkt **104d** konnte dabei in guten 82% Ausbeute erhalten werden, die Aufreinigung gelang durch einfaches Auswaschen von Nebenprodukten mit Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan. Die Synthese von **104d** gelingt selektiv, weil die oxidative Addition des Palladiumkatalysators in die Halogen-Kohlenstoff-Bindung bei C-I-Bindungen deutlich schneller abläuft als bei C-Br-Bindungen, sodass keine Oligomerisierung des Startmaterials **149** beobachtet wird.

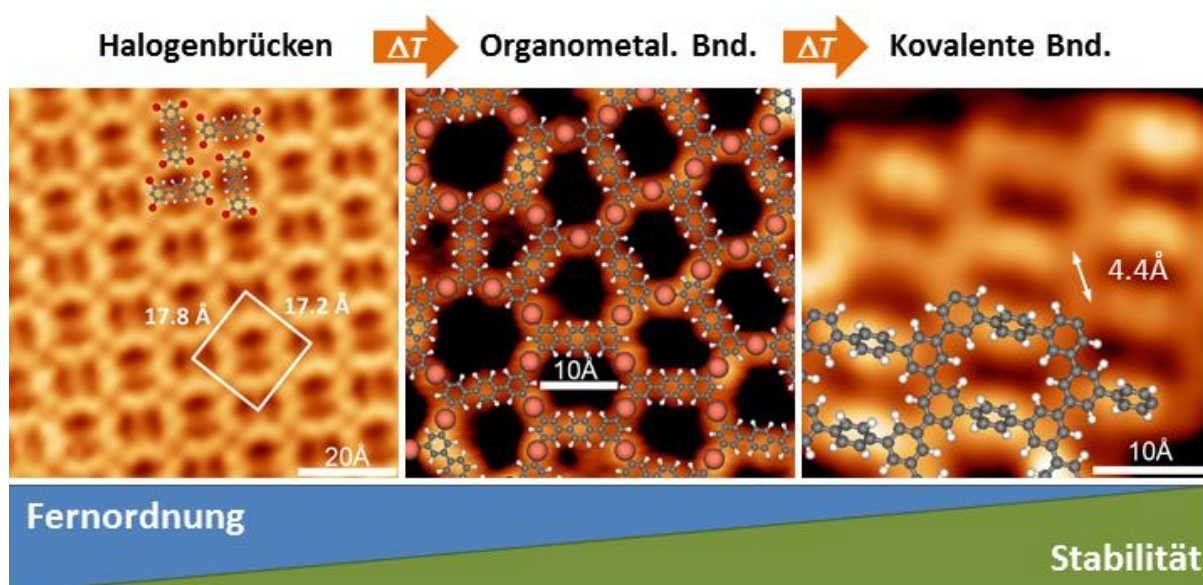
Das Produkt **104d** wurde ebenfalls in der Arbeitsgruppe *Zhu* auf sein Verhalten in der Abscheidung auf einer Cu(111)-Oberfläche untersucht. Da in diesem Monomer vier Bromatome für Bindungsknüpfungen zur Verfügung stehen, sollte es möglich sein, zweidimensionale Netzwerke zu erhalten (Schema 52). Es könnte sich aus **104d** bei Abscheidung auf Cu(111) bei Raumtemperatur das metallorganische Netzwerk **151** bilden,

das als Zwischenstufe bei der Oberflächen-gestützten *Ullmann*-Kupplung zur Synthese kovalenter Netzwerke **152** auftritt, die bei erhöhter Temperatur ablaufen sollte.



**Schema 52:** Hypothetische Bildung poröser kovalent gebundener Netzwerke **152** aus dem Tetrabromterphenyl **104d** über die metallorganische Zwischenstufe **151**.

Die Untersuchungen in der AG *Zhu* zeigten, dass dies tatsächlich der Fall ist, wenn auch einige Einschränkungen dabei beachtet werden müssen. In Abbildung 7<sup>[84]</sup> sind STM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen erhaltenen Netzwerke gezeigt. Links ist die Abscheidung bei  $90\text{ K}$  vorgenommen worden, in diesem Fall bleiben alle C-Br-Bindungen intakt und es bildet sich ein durch Halogenbrücken stabilisiertes, hochgeordnetes Netzwerk von **104d** über weite Bereiche aus. In der Mitte ist ein metallorganisches Netzwerk des Typs **151** zu erkennen, das sich bei Abscheidung im Temperaturbereich um  $300\text{ K}$  bildet. Die Porengrößen sind allerdings nicht einheitlich und es können sowohl statistische als auch äußere Faktoren, wie z.B. auf der Oberfläche adsorbierte Br-Atome, die die Poren besetzen, einen Einfluss auf die Porengröße besitzen.

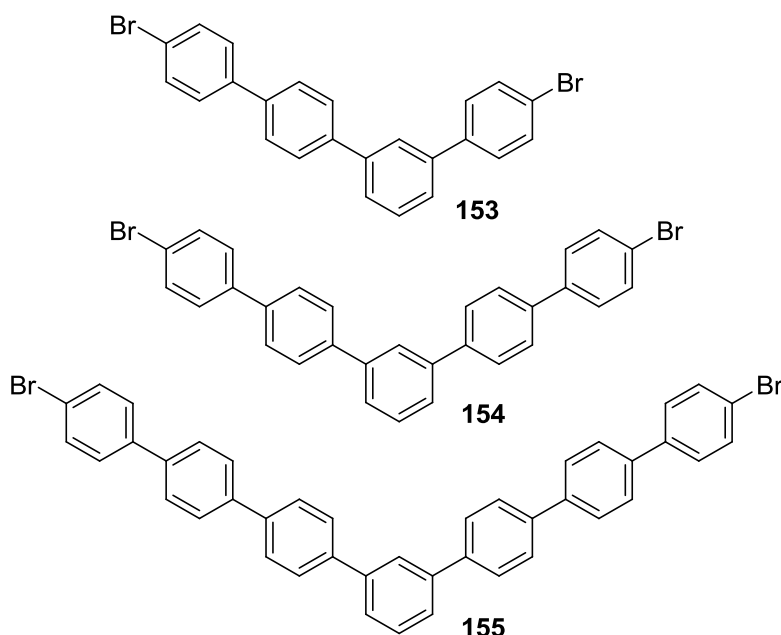


**Abbildung 7:** STM-Aufnahmen von Strukturmotiven zweidimensionaler Netzwerke, die bei Abscheidung von **104d** auf Cu(111) bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auftreten.

Die Aufnahme rechts wurde bei Abscheidung von **104d** bei 570 K erhalten, wobei ausschließlich kovalent gebundene Strukturen generiert wurden. Es wurden dabei neben dem gezeigten Polymer des Typs **152** auch andere Struktur motive wie Dreiecke und Ketten erzeugt. Dabei zeichnete sich der zu Anfang erwähnte Trend (vgl. 1.5) deutlich ab, dass die Erzeugung großer Bereiche von defektfreien zweidimensionalen Netzwerken besonders dann gut funktioniert, wenn schwache, reversible Bindungen für den Aufbau der Struktur genutzt werden.

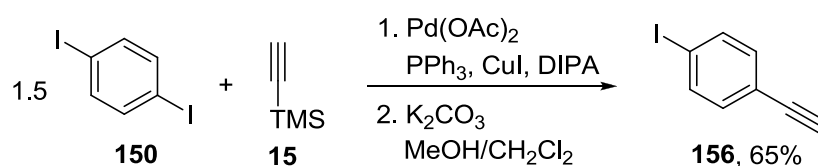
### 3.2.3 Darstellung höherer Homologer von 4,4'-Dibrom-*m*-terphenyl (**103c**)

Da sich mit DMTP (**103c**) sehr interessante Ergebnisse hinsichtlich der Oberflächen-gestützten Synthese von Nanostrukturen ergaben, war es von Interesse höhere Homologe, d.h. Quater- Quinque- oder größere Oligophenylene mit 120°-Winkel, für den Einsatz in dieser Reaktion darzustellen. Es sollen daher im Folgenden die Synthesen der in Abbildung 8 gezeigten, im Vergleich zu DMTP um einen, zwei und vier Phenylringe erweiterten Verbindungen **153**, **154** und **155** vorgestellt werden.



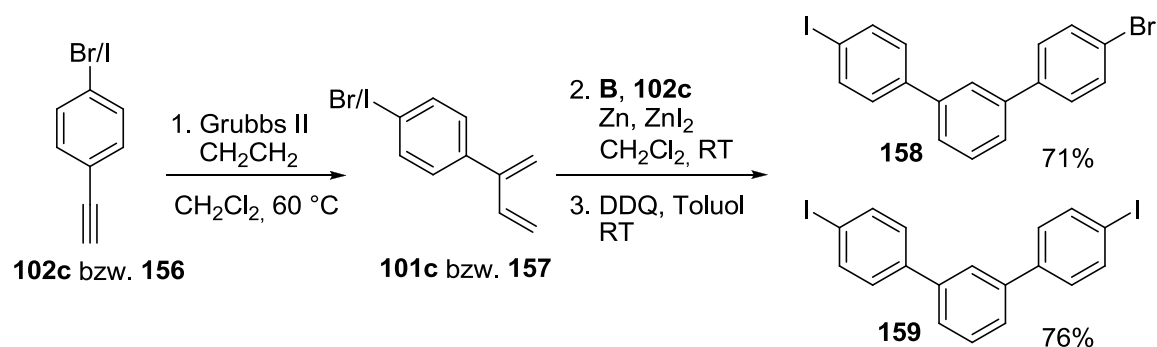
**Abbildung 8:** Zielmoleküle für den Einsatz in der Oberflächen-gestützten *Ullmann*-Kupplung.

Dabei wurde erneut die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion als Schlüsselschritt für den Aufbau des *m*-Terphenyl Grundgerüsts genutzt, das mittels *Suzuki*-Kupplung um die zusätzlichen Phenylringe erweitert wurde. Damit diese allerdings den Bromsubstituenten mit in das Produkt einbringen können, müssen in Analogie zu der Synthese von **104d** Iodsubstituierte *m*-Terphenyle eingesetzt werden. Iodsubstituenten wurden zuvor noch nie in der Cobalt-katalysierten Cycloaddition getestet, daher war nicht klar, ob diese vom Cobalt-Katalysator toleriert werden oder ob sich hier Nebenreaktionen, wie z.B. Kreuzkupplungen einstellen können. Dazu wurde zunächst 4-Iodphenylacetylen (**156**) mittels *Sonogashira*-Reaktion aus 1,4-Diiodbenzol (**150**) und Trimethylsilylacetylen (**15**) hergestellt (Schema 53).



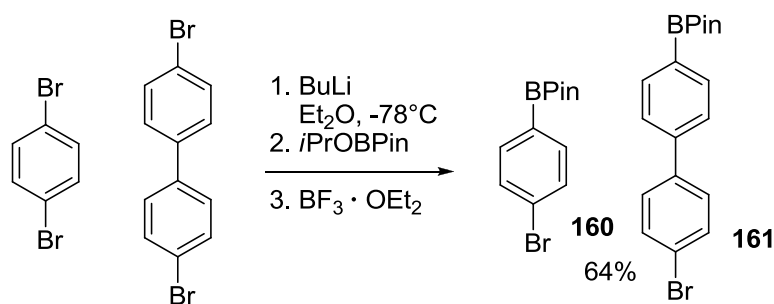
**Schema 53:** Synthese von 4-Iodphenylacetylen (**156**) mittels *Sonogashira*-Kreuzkupplung.

Der Einsatz dieses Substrats in der Synthesesequenz aus Enin-Metathese, Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und DDQ-Oxidation (Schema 54) lieferte in Kombination mit 4-Bromphenylacetylen (**102c**) das Brom-Iod-substituierte *m*-Terphenyl **158** in 71% Ausbeute. Für den Einsatz von **156** sowohl in Enin-Metathese als auch als Dienophil wurde das 4,4'-Diiod-*m*-terphenyl (**159**) in guten 76% erhalten.



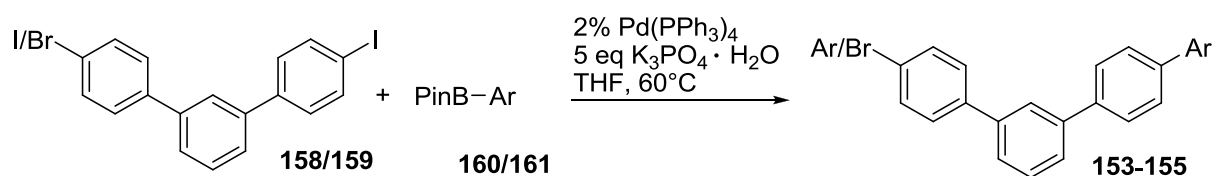
**Schema 54:** Synthese Iod-substituierter Terphenyle **158** und **159** mittels Enin/Diels-Alder/Oxidationssequenzen.

Als Kreuzkupplungspartner wurden analog der Synthese von **104d** (vgl. Schema 51) die Boronsäureester **160** und **161** hergestellt (Schema 55). Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung der eingangs gezeigten Zielsubstanzen in *Suzuki*-Kreuzkupplungen stehen somit zur Verfügung.



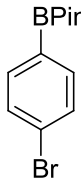
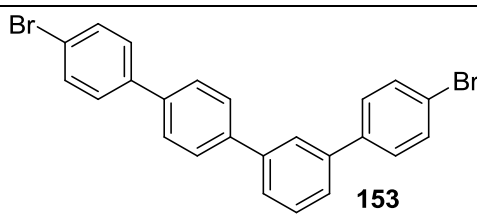
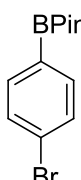
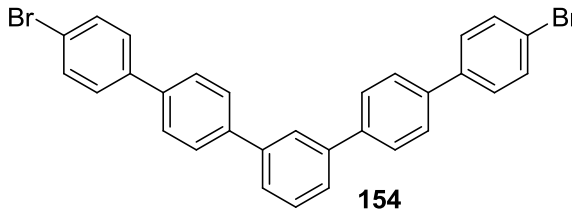
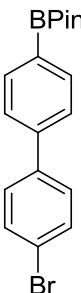
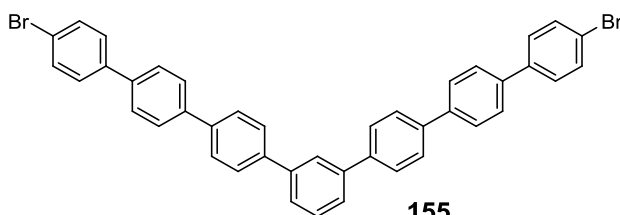
**Schema 55:** Synthese der Arylboronsäureester **160** und **161**.

Die gewünschten Verbindungen wurden in Reaktionen gemäß Schema 56 erhalten, die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 14 eingetragen.



**Schema 56:** Synthese der Verbindungen **153-155** mittels *Suzuki*-Kreuzkupplung.

**Tabelle 14:** Ergebnisse der Synthese höherer Homologer von DMTP in *Suzuki*-Kupplungen analog Schema 56.

| Nr. | Edukt      | Boronsäure-<br>ester   | Produkt   | Ausbeute          |
|-----|------------|--|---|-------------------|
| 1   | <b>158</b> | <br><b>160</b>  | <br><b>153</b>  | 36%               |
| 2   | <b>159</b> | <br><b>160</b>  | <br><b>154</b>  | 95%               |
| 3   | <b>159</b> | <br><b>161</b> | <br><b>155</b> | 97% <sup>a)</sup> |

<sup>a)</sup> Die Verbindung wurde abweichend von Schema 56 mit NaO<sup>t</sup>Bu als Base und Toluol als Lösungsmittel erhalten.

Die Verbindungen **154** und **155** wurden als nahezu unlösliche Feststoffe in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten. Die Isolierung gelang hierbei durch wässrige Extraktion der Reaktionsmischung und anschließendes Waschen des Rohprodukts. Quaterphenyl **153** zeigte eine bessere Löslichkeit im Vergleich zu den Produkten **154** und **155**, weshalb dieses mittels Säulenchromatographie gereinigt werden konnte. Es wurde nur eine moderate Ausbeute von 36% erzielt, was auf die Vielzahl an Nebenprodukten, die bei dieser Reaktion entstanden, zurückgeführt werden könnte. Da eine ausreichende Menge an **153** für die geplanten Oberflächenreaktionen erhalten wurde, wurde kein weiterer Versuch der Synthese von **153** unternommen.

Die Synthese dieser Materialien gelang durch Kombination von Enin-Metathese, *Diels-Alder*-Reaktion und *Suzuki*-Kreuzkupplung. Diese Übergangsmetall-katalysierten Methoden ergänzen sich hervorragend für die Synthese solcher Brom-funktionalisierter Aromaten, da sie sich in ihrer Chemoselektivität völlig orthogonal verhalten. Besonders erfreulich ist in diesem Zusammenhang die Feststellung das Aryliodide sehr gut von den Bedingungen der Cobalt-

katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion toleriert werden. Dies ermöglicht einen flexiblen Einsatz der Produkte in der *Suzuki*-Kreuzkupplung, ohne auf Synthons für Aryliodide, wie z.B. Silylgruppen zurückgreifen zu müssen.

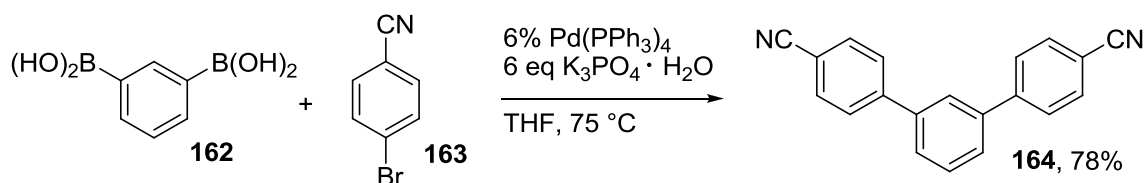
Die Verbindungen **153-155** stehen nun ebenfalls für Anwendungen in der Festphasensynthese organischer und metallorganischer Materialien zur Verfügung und insbesondere das Quinterphenyl **153** und das Quinquephenyl **154** haben in ersten Versuchen bereits vielversprechende Ergebnisse geliefert. So konnten aus **153** bei Niedrigtemperaturabscheidungen molekulare Fraktale erhalten werden und **154** in der Synthese des höheren Homologen von Hyberbenzol (**147**) [30]-Honeycomben eingesetzt werden, das ein entsprechender Kohlenwasserstoff-Makrocyclus aus 30 Phenylringen mit einem Durchmesser von 4.0 nm ist. Da es sich hierbei aber um bisher nicht veröffentlichte Ergebnisse von *Gottfried* und Mitarbeitern handelt, sollen diese an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

### 3.2.3 Darstellung Cyano-substituierter Analoga von DMTP (**103c**) und des Quaterphenyls **153**

Neben den Brom-substituierten Oligophenylene wie **103c** und **153** sind auch aromatische Dinitrile interessante Adsorbate zur Funktionalisierung von Oberflächen. Dabei wurde beobachtet, dass solche Verbindungen in der Lage sind, selbstorganisiert zweidimensionale Netzwerke auszubilden. So beobachteten *Schlickum*, *Ruben*, *Barth* et al. die Formation interessanter Strukturen, wie z.B. Kagomé-Netzwerken aus NC-(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-CN bei niedriger Temperatur auf Ag(111).<sup>[87]</sup> *Lin* et al. konnten NC-(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-CN in der Synthese zweidimensionaler metallorganischer Netzwerke einsetzen. Dazu wurden Cobaltatome auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgebracht und das Dinitril bildete durch trigonale Koordination dieser ein hochsymmetrisches hexagonales Netzwerk.<sup>[85]</sup>

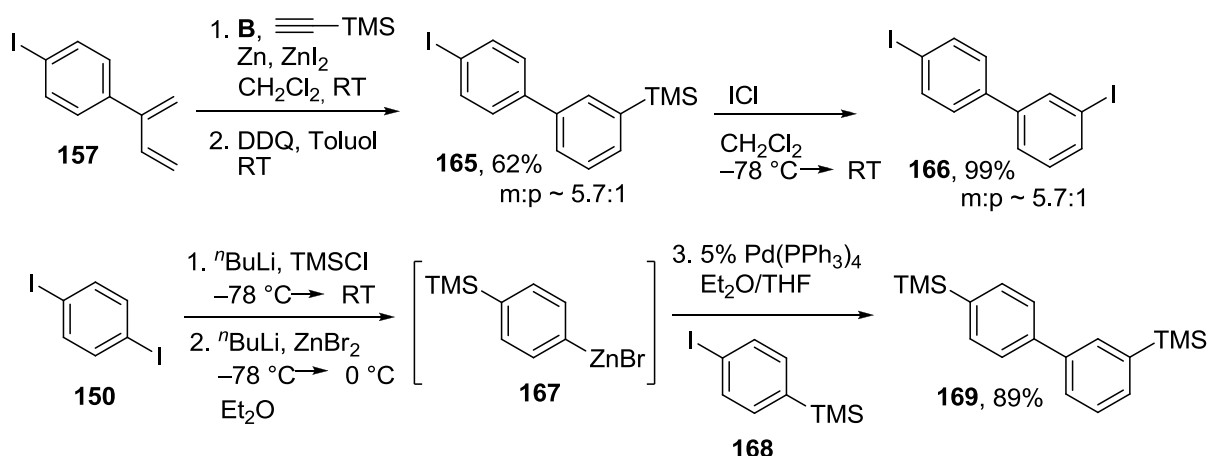
Um das Verhalten gewinkelter Dinitrile untersuchen zu können, wurden 4,4'-Dicyano-*m*-terphenyl (**164**) und das um einen Phenylring erweiterte unsymmetrische Quaterphenyl **172** synthetisiert. Diese Verbindungen konnten nicht mittels Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion hergestellt werden, weil die Cyanofunktionalität nicht toleriert wird. Es wurde kein Umsatz in der Cycloaddition beobachtet, da das Nitril höchstwahrscheinlich ein zu guter Ligand für den Cobalt-Komplex ist und diesen inhibiert, sodass keine Reaktion zustande

kommt. Die Produkte konnten allerdings in *Suzuki*-Kupplungen erhalten werden. Das Terphenyl **164** konnte aus Benzol-1,3-diboronsäure (**162**) und 4-Brombenzonitril (**163**) in guter Ausbeute von 78% erhalten werden (Schema 57).



**Schema 57:** Synthese des Dinitrils **164** aus Benzol-1,3-diboronsäure (**162**) und 4-Brombenzonitril (**163**).

Diese Kombination von Edukten wurde willkürlich gewählt, weil die Substrate bereits vorrätig waren. Man hätte auch von einem Dihalogbenzol und 4-Cyanobenzolboronsäure (**170**) ausgehen können. Dass dies aber vermutlich die schlechtere Alternative ist, zeigt die Synthese des Quaterphenyldinitrils (**170**). Zur Synthese dieses Zielmoleküls wurde zunächst 3,4'-Diiodbiphenyl (**166**) hergestellt, hierzu wurden zwei Synthesewege ausprobiert (Schema 58).



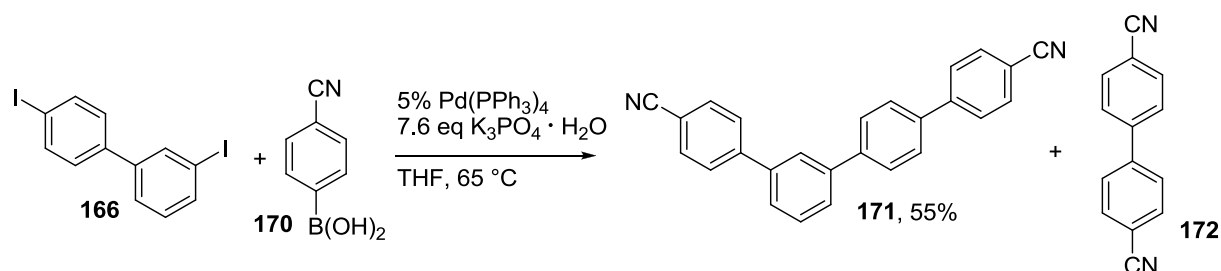
**Schema 58:** Syntheserouten zur Darstellung von 3,4'-Diiodbiphenyl (**166**).

Die erste Route nutzt die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion zur Darstellung von (4'-Iodbiphenyl-3-yl)trimethylsilan (**165**) aus dem Dien **157** und Trimethylsilylacetylen. Das Biphenyl konnte hierbei in einer Ausbeute von 62% und einer Regioselektivität von ca. 5.7:1 für das 1,3-substituierte Produkt erhalten werden. Umsetzung von **165** mit Iodmonochlorid lieferte das gewünschte Diiodbiphenyl **166** in quantitativer Ausbeute, wobei dieses natürlich als Gemisch mit 4,4'-Diiodbiphenyl, das aus dem Mindermengenisomer gebildet wird, erhalten wurde. Eine selektivere Alternative bot die Erzeugung der Arylzinkverbindung **167**, die in einer *Negishi*-Kreuzkupplung mit dem Aryliodid **168** in sehr guter Ausbeute zu dem



Bis(trimethylsilyl)biphenyl **169** umgesetzt werden konnte. Diese Umsetzung konnte als Eintopfsynthese durch sukzessive Zugabe der Reagenzien ausgehend von 1,4-Diiodbenzol durchgeführt werden. Das Biphenyl **169** lieferte dann bei Umsetzung mit Iodmonochlorid analog zur ersten Route das gewünschte Diiodid **166** in quantitativer Ausbeute und diesmal als isomerenreine Verbindung.

Die Synthese des Quaterphenyls **171** gelang ebenfalls in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung, allerdings neigte die verwendete *p*-Cyanophenylboronsäure (**170**) zur Homokupplung, sodass ebenfalls das Biphenyl **172** in der Reaktion erzeugt wurde, das sich nur schwer von der Zielverbindung abtrennen ließ (Schema 59).



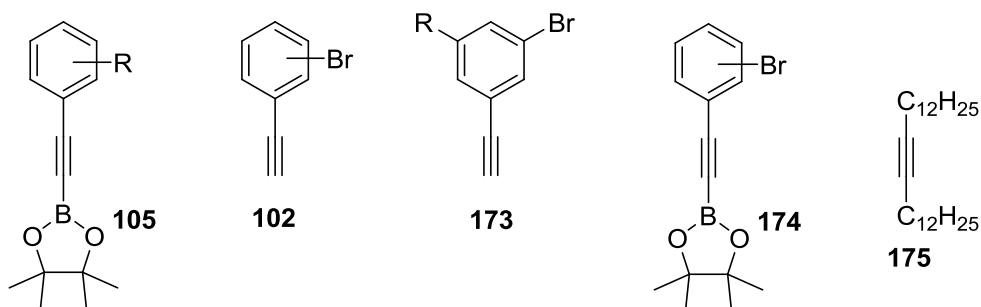
**Schema 59:** Synthese des Dicyanoquaterphenyls **171** aus dem Diiodid **166** und 4-Cyanobenzolboronsäure (**170**).

Nach ausgiebiger chromatographischer Reinigung an Silicagel konnte Verbindung **171** in 55% Ausbeute erhalten werden, wobei noch eine leichte Verunreinigung (ca. 5%) durch das Biphenyl **172** vorlag. Um ein hochreines Produkt zu erhalten, sollte daher wie in der Synthese des Terphenylderivates **164** von einer Aryldiboronsäure, die sich aus **169** und BBr<sub>3</sub> erhalten lassen sollte, und 4-Brombenzonitril (**163**) ausgegangen werden. Die leichte Verunreinigung durch das Biphenyl sollte allerdings für die Festphasensynthese organischer oder metallorganischer Netzwerke aus **171** eine untergeordnete Rolle spielen, da die beiden Verbindungen einen deutlich unterschiedlichen Dampfdruck aufweisen sollten, sodass das Biphenyl **172** zuerst verdampft.

Es stehen somit neue aromatische Dinitrile mit 120°-Winkeln für die Anwendung in der Oberflächen-gestützten Synthese zweidimensionaler Netzwerke zur Verfügung. Experimente diesbezüglich werden derzeit in der Arbeitsgruppe *Gottfried* durchgeführt.

### 3.3 Cobalt-katalysierte regiodivergente Synthese bifunktionalisierter Bausteine und deren Anwendung in der Synthese aromatischer Polymere

Die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion wurde genutzt, um regioselektiv bifunktional substituierte aromatische Bausteine zu generieren, die einen Einsatz in der *Suzuki*-Polykondensation zur Erzeugung von Poly(phenylen)en mit hohem Molekulargewicht erlauben. Vorarbeiten hierzu wurden von *Michael Danz* durchgeführt, der im Rahmen seiner Dissertation die regioisomeren Terphenyle **47** und **48** synthetisierte (vgl. 1.3.1). Im Vergleich zu diesen Bausteinen müssen für den Einsatz der Verbindungen in der *Suzuki*-Polykondensation zur Erzeugung gut löslicher Polymere längere und gegebenenfalls verzweigte Alkylketten in die bifunktionalisierten Bausteine eingebaut werden als der von *Danz* verwendete Hexylrest. Dem musste selbstverständlich bereits bei der Synthese der Edukte für die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion Rechnung getragen werden, da diese Ausgangsmaterialien die funktionellen Gruppen und Alkylreste in die bifunktionalisierten Bausteine einbringen. Es war demnach der erste Schritt effiziente Synthesen zu diesen Alkinen zu entwickeln (Abbildung 9).



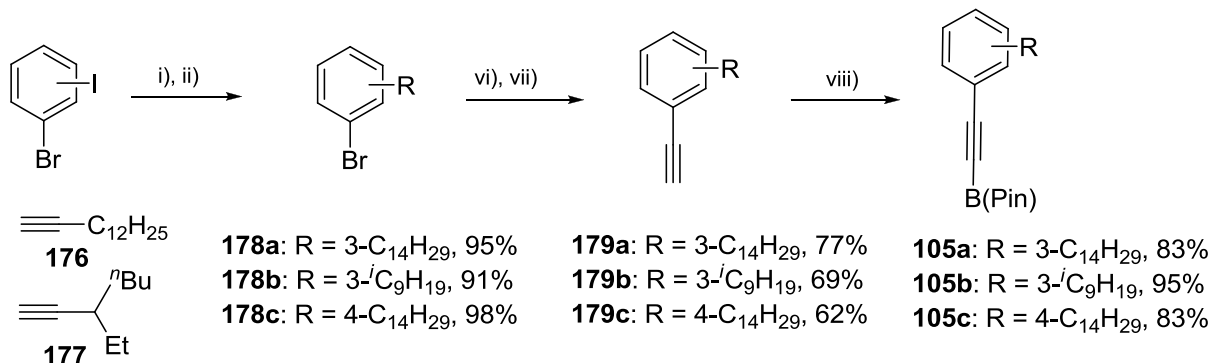
**Abbildung 9:** Ausgangsmaterialien für die Synthese bifunktionalisierter Monomere mittels Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion.

Dies sind Alkyl-substituierte Phenylethynylboronsäureester **105**, die als Dienophile der Einbringung der Boronsäureester-Funktionalität und eines Löslichkeitsvermittelnden Restes in die Monomere dienen. Die Dienkomponente wurde in diesem Fall mittels Enin-Metathese aus Phenylacetylderivaten erhalten, welche die Brom-Funktionalität in die gewünschten Monomere einführen. Hierfür eignen sich einerseits die regioisomeren Bromphenylacetylene (**102**), deren Synthese bekannt ist. Um zusätzlich einen weiteren Alkylrest in die Monomere einbringen zu können wurde eine Syntheseroute zu Alkyl- und Brom-substituierten Alkinen des Typs **173** entwickelt. Brom-substituierte Phenylethynylboronsäureester **174** können als

Dienophile in Kombination mit internen Alkinen wie Hexacos-13-in (**175**) eingesetzt werden, wobei letzteres ebenfalls mittels Enin-Metathese in das entsprechende Dienophil überführt werden muss. In den nächsten beiden Abschnitten sollen die Synthesen dieser Ausgangsmaterialien vorgestellt werden.

### 3.3.1 Darstellung von Alkyl- und Brom-substituierten Phenylethynylboronsäureestern als Dienophile für den Einsatz in der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion

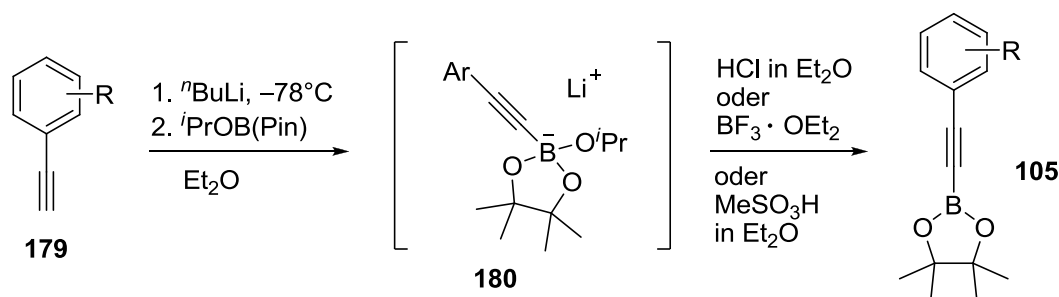
Es wurde eine Syntheseroute zu Verbindungen des Typs **105** ausgehend von regioisomeren Bromiodbenzolen gewählt (Schema 60). Im ersten Schritt wurde ein Alkynylrest durch *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit Tetradec-1-in (**176**) oder 3-Ethylhept-1-in (**177**) eingeführt. Dieser wurde im zweiten Schritt mit Wasserstoff und *Adams*-Katalysator zum Alkylrest reduziert. Dadurch wurden die Alkylbrombenzole **178a-c** in annähernd quantitativen Ausbeuten erhalten. Es wurde sich in dieser Arbeit ausschließlich auf die Verwendung von Alkylsubstituenten konzentriert, da andere Reste, wie z.B. Ether unter Umständen schlecht mit einer anschließenden Cyclodehydrierung der Polymere kompatibel sind und auf dieser Stufe Nebenreaktionen eingehen könnten.



**Schema 60:** Reaktionen zur Darstellung der Alkynylboronsäureester des Typs **105**; i) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, Alkin **176/177**, Aminbase, THF; ii) H<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, MeOH, Toluol; vi) Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, 2-Methylbut-3-in-2-ol, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Toluol, DMSO; vii) KOH, Toluol; viii) <sup>n</sup>BuLi, <sup>i</sup>PrOB(Pin), BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> oder HCl in Et<sub>2</sub>O.

Hierbei ist besonders wichtig, dass kein Palladium-Katalysator für die Hydrierung verwendet wird, weil dieser zu einer Defunktionalisierung des Bromidsubstituenten führt. Aus diesem Grund muss auch darauf geachtet werden, dass der Pd-Katalysator aus der *Sonogashira*-Kreuzkupplung sorgfältig abgetrennt wird. Die Einführung des Ethynylrestes in die Produkte **178** ist nicht so trivial wie er erscheinen mag. Standardprotokolle für *Sonogashira*-Reaktionen, wie sie im ersten Schritt für die Aryliodide verwendet wurden, führen bei Einsatz

dieser Arylbromide schnell zu einer Bildung von inaktivem Pd(0). Der Katalysator fällt nach geringem Reaktionsfortschritt als Palladiumschwarz aus und es muss viel Katalysator über mehrere Tage nachgegeben werden, um diese Reaktion bis zu vollständigem Umsatz zu bringen. Sehr gute Ergebnisse lieferte dagegen eine kupferfreie Variante mit  $K_3PO_4$  als Base in Dimethylsulfoxid.<sup>[88]</sup> Mit Methylbut-3-in-2-ol als Alkinkomponente wurden die gewünschten Kupplungsprodukte in sehr guten Ausbeuten erhalten. Abspaltung von Aceton in Toluol mit KOH lieferte die terminalen Alkine **179a-c** in sehr guten Ausbeuten (82-91%) über zwei Stufen. Diese wurden im Anschluss in Reaktionen in Anlehnung an eine Methode von *Brown*<sup>[89]</sup> umgesetzt (Schema 61). Diese Vorschrift wurde in dieser Arbeit auch weitestgehend für den letzten Schritt der Erzeugung der Dienophile **105** befolgt, es wurden aber insbesondere Alternativen für die Verwendung von wasserfreier Salzsäure untersucht, die unangenehm zu handhaben ist. Die Zugabe von Bortrifluoriddiethyletherat führte ebenfalls zur Zersetzung des intermediär gebildeten Boratkomplex **180**, das bei dieser Variante entstehende Salz  $Li(BF_3O^iPr)$  war allerdings relativ gut in organischen Lösungsmitteln löslich und schwieriger abzutrennen war als LiCl.

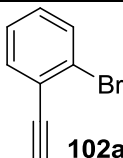
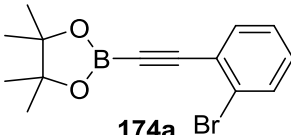
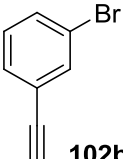
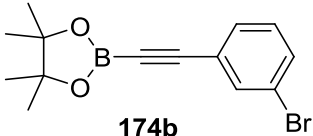
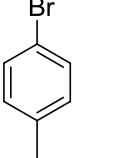
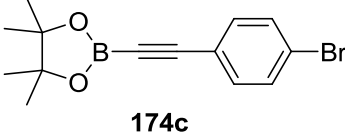


**Schema 61:** Darstellung von Alkynylboronsäureestern nach *Brown*.

Die hier vorgestellten Alkyl-substituierten Phenylethynylboronsäureester sind schwieriger zu reinigen als die von *Brown* beschriebenen, weil sie aufgrund ihres höheren Molekulargewichts nicht mehr destilliert werden können und eine Reinigung durch Umkristallisieren auch nicht möglich ist, da die langen Alkylreste eine Kristallisation verhindern. Es wurden demnach Rohprodukte möglichst großer Reinheit erzeugt, die ohne weitere Aufreinigung in der Cobalt-katalysierten Reaktion eingesetzt werden können. Unter Verwendung von Bortrifluoriddiethyletherat wurden die Verbindungen **105a** und **105c** mit langen Tetradecylresten in 3- bzw. 4-Position beide im Verhältnis von etwa **105x**:**179x** = 5:1 (NMR-Analyse des Rohprodukts) erhalten, was einer Ausbeute von ca. 83% entspricht. Produkt **105b** wurde mit geringer Verunreinigung von etwa 5% durch das Alkin **179b** erhalten. Die Brom-substituierten Vertreter vom Typ **174** wurden ebenfalls analog Schema 61

erhalten (Tabelle 15). In zwei dieser Fälle wurde eine Lösung von Methansulfonsäure in Diethylether für die Aufarbeitung verwendet.

**Tabelle 15:** Ergebnisse der Synthese Brom-funktionalisierter Phenylalkynylboronsäureester **174** analog Schema 61.

| Nr. | Edukt   | Säure                              | Produkt  | Ausbeute<br><b>174<sup>a)</sup></b> |
|-----|---|------------------------------------|--|-------------------------------------|
| 1   | <br><b>102a</b>  | MeSO <sub>3</sub> H                | <br><b>174a</b>  | 80%                                 |
| 2   | <br><b>102b</b>  | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> | <br><b>174b</b>  | 77%                                 |
| 3   | <br><b>102c</b> | MeSO <sub>3</sub> H                | <br><b>174c</b> | 100%                                |

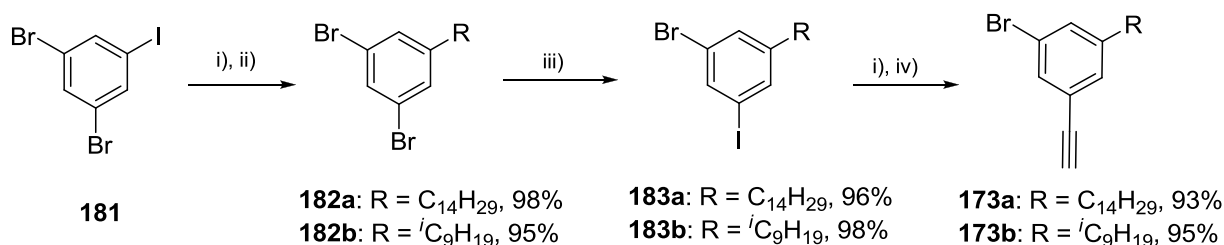
Produkte **174a** wurde in 80% und **174c** in quantitativer Ausbeute nach Aufarbeitung mit Methansulfonsäure erhalten, Bortrifluoriddiethyletherat lieferte für Verbindung **174b** eine mit **174a** vergleichbare Ausbeute von 77%. Methansulfonsäure lieferte die besten Ergebnisse der getesteten Reagenzien, da sich das in diesem Fall gebildete Salz gut abtrennen ließ.

Insgesamt konnten die gewünschten Dienophile zum Einsatz in der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Im nächsten Abschnitt soll die Synthese der Dienkomponenten vorgestellt werden.

### 3.3.2 Alkyl- und Brom-substituierte Phenylacetylene zur Erzeugung von Dienen für den Einsatz in der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion

Zur Synthese der trisubstituierten Benzole vom Typ **173** wurden ähnlich wie im vorherigen Abschnitt schrittweise Transformationen aus Halogenaustausch, *Sonogashira*-Reaktion und Hydrierung an 1,3,5-Tribrombenzol durchgeführt (Schema 62). Ein erster Brom-Iod-Austausch lieferte 1,3-Dibrom-5-iodbenzol (**181**),<sup>[90]</sup> das in einer *Sonogashira*-Kupplung mit Tetradec-1-in und 3-Ethylhept-1-in und anschließender Hydrierung der Dreifachbindung in

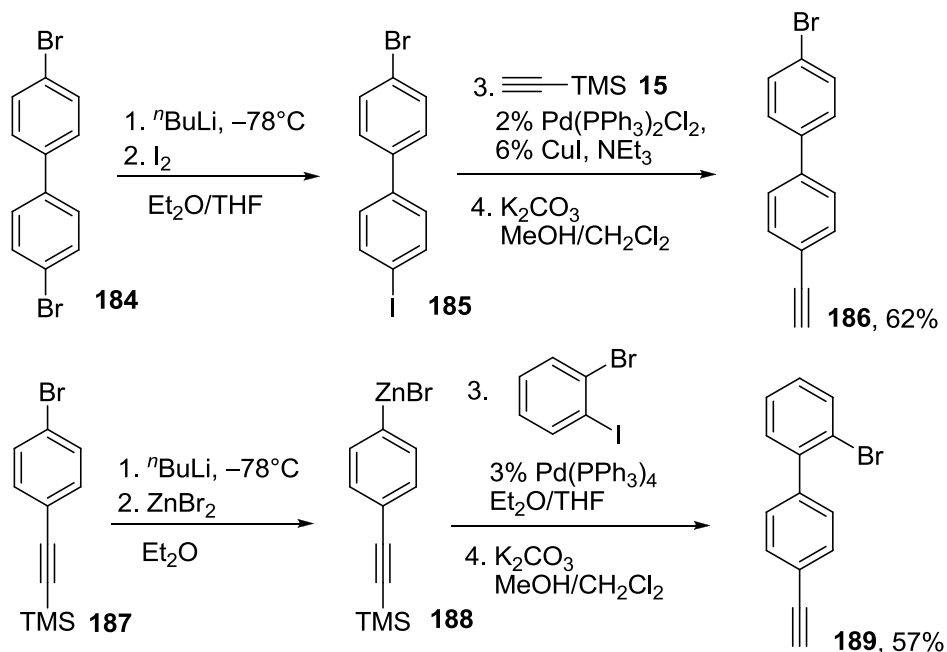
nahezu quantitativer Ausbeute die Dibromalkylbenzole **182a** und **182b** lieferte. Durch Lithiierung und Reaktion mit Iod wurde ein Halogensaustausch zu den Verbindungen **183** vollzogen, der im Anschluss die selektive Einführung des Ethinylrestes mittels *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Entschützung ermöglichte.



**Schema 62:** Syntheseroute zur Darstellung Alkyl- und Brom-substituierter Phenylacetylene. i)  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Pd(OAc)}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CuI}$ , Alkin **176/177**, Aminbase, THF; ii)  $\text{H}_2$ ,  $\text{PtO}_2$ , MeOH, Toluol; iii)  $-78^\circ\text{C}$ ,  $^n\text{BuLi}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF; iv)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MeOH,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Alle diese Transformationen lieferten exzellente Ausbeuten. Rechnet man mit ein, dass die literaturbekannte Verbindung **181** in 95% Ausbeute aus 1,3,5-Tribrombenzol erhalten wird, so wurden die Alkine **173a** und **173b** in 83% bzw. 84% Ausbeute über sechs Stufen erhalten.

Zur Einführung eines zusätzlichen Phenylringes in die bifunktionalisierten Monomere wurden auch zwei Ethinyl- und Brom-substituierte Biphenyle hergestellt (Schema 63).

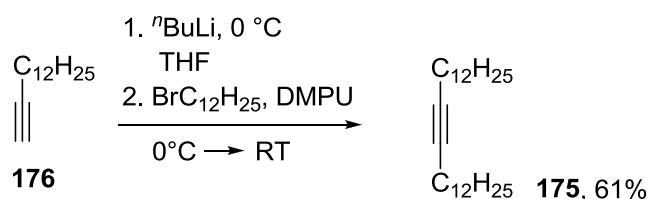


**Schema 63:** Synthese von Ethinyl- und Brom-substituierten Biphenylen.

So wurde 4-Brom-4'-ethinylbiphenyl (**186**) ausgehend von *p*-Dibrombiphenyl **184** durch Halogensaustausch, *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (**15**) und Abspaltung der

Silylgruppe in 62% Ausbeute erhalten. Lithiierung des Arylbromids **187** und Transmetallierung lieferte die Arylzinkspezies **188**, die mittels *Negishi*-Kreuzkupplung mit 1-Brom-2-iodbenzol und Abspaltung der Silylgruppe in das Biphenyl **189** überführt wurde. Dabei wurde eine vergleichbare Ausbeute von 57% über die komplette Sequenz erzielt.

Ein weiteres zur Erzeugung eines Diens für die Cobalt-katalysierte [4+2]-CA verwendetes Alkin war Hexacos-13-in (**175**), das in einer Substitutionsreaktion erhalten wurde und durch das zwei löslichkeitsvermittelnde Dodecylreste in einen Baustein eingebracht werden können (Schema 64).



**Schema 64.** Darstellung von Hexacos-13-in (**175**) aus Tetradec-1-in (**176**) und Dodecylbromid.

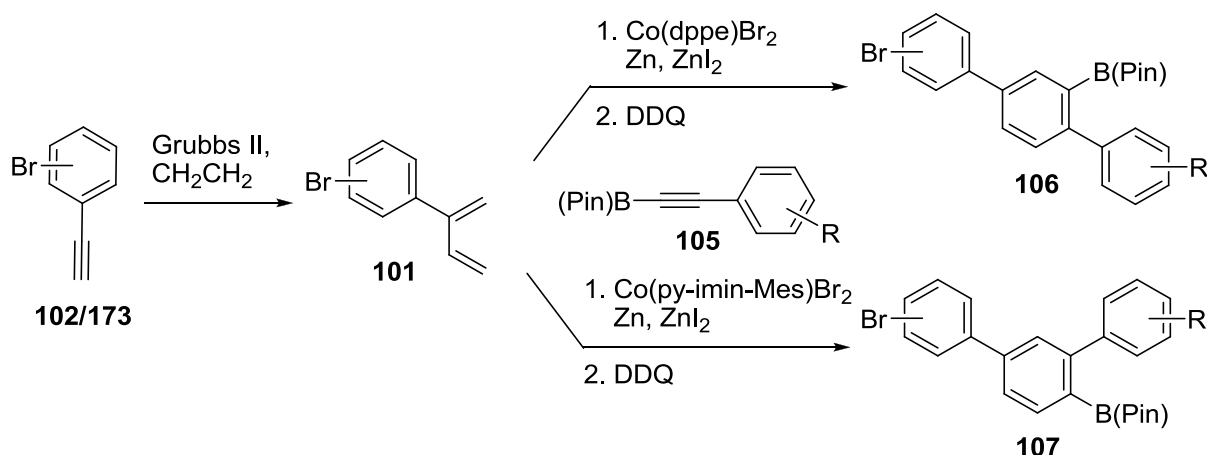
Deprotonierung von Tetradec-1-in (**176**) bei 0 °C und anschließende Zugabe von DMPU und Dodecylbromid lieferte das symmetrische interne Alkin **175** in einem ersten Versuch in 61% Ausbeute. Die durchschnittliche Ausbeute ist in diesem Fall höchstwahrscheinlich auf die Qualität des verwendeten DMPU zurückzuführen, das sehr hygroskopisch ist. Spätere Wiederholungen in Praktikumsversuchen zeigten, dass mit frisch über CaH<sub>2</sub> destilliertem DMPU leicht Ausbeuten von 90% erzielt werden können.

Das in diesem Abschnitt vorgestellten Alkine wurde zusammen mit den literaturbekannten Brom-substituierten Phenylacetylenen **102** als Dienkomponenten zur Synthese einer Bandbreite an Brom- und Boronsäureester-funktionalisierten Bausteinen mittels Enin-Metathese, Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und Oxidation genutzt.

### 3.3.3 Regiodivergente Synthese von Brom-funktionalisierten aromatischen Boronsäureestern

Mittels Sequenzen aus Enin-Metathese, Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion und DDQ-Oxidation wurden unter Verwendung der Cobalt-Präkatalysatoren Co(dppe)Br<sub>2</sub> (**A**) und Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (**B**) regiodivergent bifunktionalisierte Bausteine für den Einsatz in der *Suzuki*-Polykondensation (SPC) generiert (Schema 65). Alkynylboronsäureester **105**, die sich schon in einer Reihe von Versuchen als hervorragende Dienophile für die Cobalt-katalysierte

Cycloaddition ausgezeichnet haben, wurden mit Brom-funktionalisierten Dienen zu den Terphenylbausteinen **106** und **107** umgesetzt. Dabei wurden stets Gemische der Regioisomere erhalten, wobei Katalysator **A** das *p*-Terphenyl **106** und Katalysator **B** das *m*-Terphenyl **107** als Hauptprodukt erzeugt. Die Ergebnisse dieser Reaktionssequenzen sind in Tabelle 16 eingetragen.

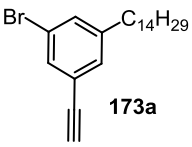
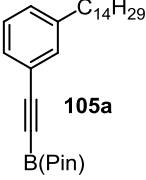
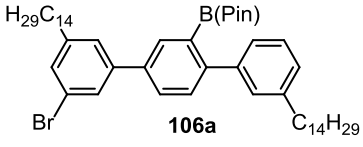
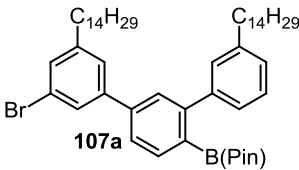
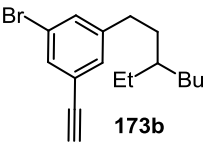
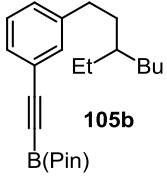
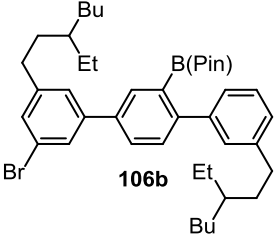
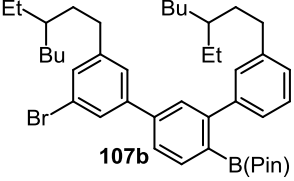
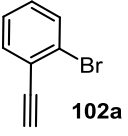
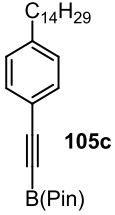
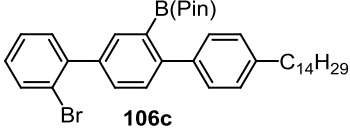
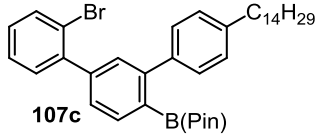
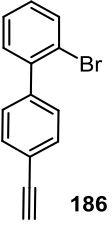
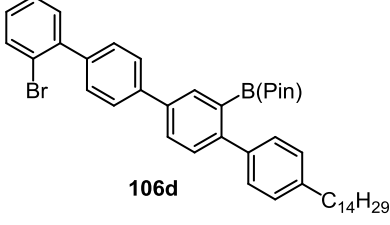


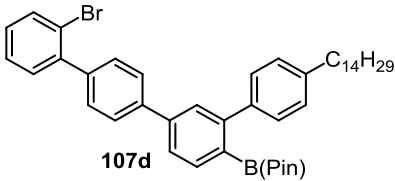
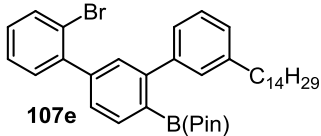
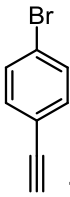
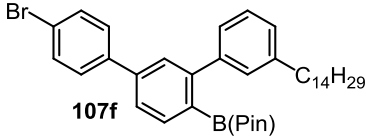
**Schema 65:** Regiodivergente Synthese Brom-funktionalisierter aromatischer Boronsäureester.

Es wurde eine Bandbreite regioisomerer Brom-funktionalisierter Arylboronsäureester in Ausbeuten von 42-86% erhalten, was als gut bis exzellent für eine dreistufige Synthesesequenz bewertet werden kann. Darüber hinaus reduziert diese Vorgehensweise die Aufarbeitung dieser Monomere auf eine einzige chromatographische Reinigung für die Isolierung dieser *ortho*-Aryl-substituierten Boronsäureester der Typen **106** und **107**. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass weniger stark sterisch gehinderte Boronsäureester gewöhnlich zur Hydrolyse auf Silicagel neigen und die Ausbeuten aufgrund des Verlusts von Material während der chromatographischen Reinigung um 20-30% verringert sind. Die hier vorgestellten besitzen dagegen exzellente Stabilität gegenüber Hydrolyse an Kieselgel, aufgrund der sterischen Hinderung durch den Arylsubstituenten in *ortho*-Position.



**Tabelle 16:** Ergebnisse der regiodivergenten Synthese bifunktionalisierter Bausteine für den Einsatz in der SPC.

| Nr. | Co-Kat. | 102/173  | 105  | Hauptprodukt  | Ausbeute                          |
|-----|---------|--|--|---|-----------------------------------|
| 1   | A       | <br><b>173a</b>   | <br><b>105a</b>   | <br><b>106a</b>   | 65%<br><b>106a:107a</b><br>2.5:1  |
| 2   | B       | <b>173a</b>  | <b>105a</b>  | <br><b>107a</b>   | 57%<br><b>106a:107a</b><br>1:9.3  |
| 3   | A       | <br><b>173b</b>  | <br><b>105b</b>  | <br><b>106b</b>  | 81%<br><b>106b:107b</b><br>2.8:1  |
| 4   | B       | <b>173b</b>  | <b>105b</b>  | <br><b>107b</b> | 58%<br><b>106b:107b</b><br>1:11.0 |
| 5   | A       | <br><b>102a</b> | <br><b>105c</b> | <br><b>106c</b> | 43%<br><b>106c:107c</b><br>6.5:1  |
| 6   | B       | <b>102a</b>  | <b>105c</b>  | <br><b>107c</b> | 46%<br><b>106c:107c</b><br>1:10.0 |
| 7   | A       | <br><b>186</b>  | <b>105c</b>  | <br><b>106d</b> | 86%<br><b>106d:107d</b><br>2.2:1  |

| Nr. | Co-Kat. | 102/173   | 105  | Hauptprodukt   | Ausbeute                          |
|-----|---------|---|------|--|-----------------------------------|
| 8   | B       | 186   | 105c | <br>107d | 44%<br><b>106d:107d</b><br>1:12.6 |
| 7   | B       | 102a  | 105a | <br>107e | 42%<br><b>106e:107e</b><br>1:8.3  |
| 8   | B       | <br>102c | 105a | <br>107f | 47%<br><b>106f:107f</b><br>1:8.6  |

In Schema 65 sind Alkylsubstituenten, die eine hohe Löslichkeit der resultierenden Polymere sichern, der Übersichtlichkeit halber ausgelassen. Die Monomere **106a** und **107a** wurden mit zwei linearen Tetradecylresten ausgestattet, während die Monomere **106b** und **107b** Derivate mit verzweigten kürzeren 3-Ethylheptylresten sind. Diese *iso*-Nonyl-Seitenketten besitzen ein stereogenes Zentrum, sodass bei Polymerisation dieser Bausteine eine große Anzahl an Diastereomeren erzeugt wird, was die Löslichkeit der Polymere erhöht. Diese sterisch anspruchsvollen Substituenten wurden sehr gut akzeptiert und hinderten die Reaktivität der Cobalt-Katalysatoren nicht. Im Allgemeinen zeigte Katalysator **A** eine höhere Reaktivität, die sich in besseren Ausbeuten, aber geringerer Regioselektivität widerspiegelte, im Vergleich zu Reaktionen mit Katalysator **B**. Die Monomere **106c**, **107c** und **107e** tragen einen Bromsubstituenten, der aus 2-Bromphenylacetylen (**102a**) hervorgeht, in *ortho*-Position zu einem Arylsubstituenten. Der Einsatz dieses Alkins zur Erzeugung der Dienkomponente reduzierte die Ausbeute in allen Fällen, was höchstwahrscheinlich auf den sterischen Einfluss des Bromsubstituenten in 2-Position zurückzuführen ist. Allerdings wurde auch das Monomer **107e**, das aus 4-Bromphenylacetylen erzeugt wird in vergleichbarer Ausbeute erhalten, was vermuten lässt, dass die Position des Bromsubstituenten Katalysator **A** stärker beeinflusst als Katalysator **B**. Um auch 2-Bromsubstituierte bifunktionalisierte Monomere in hoher Ausbeute zu erhalten und zusätzlich eine weitere Phenyleneinheit in die Produkte einzubringen, wurde

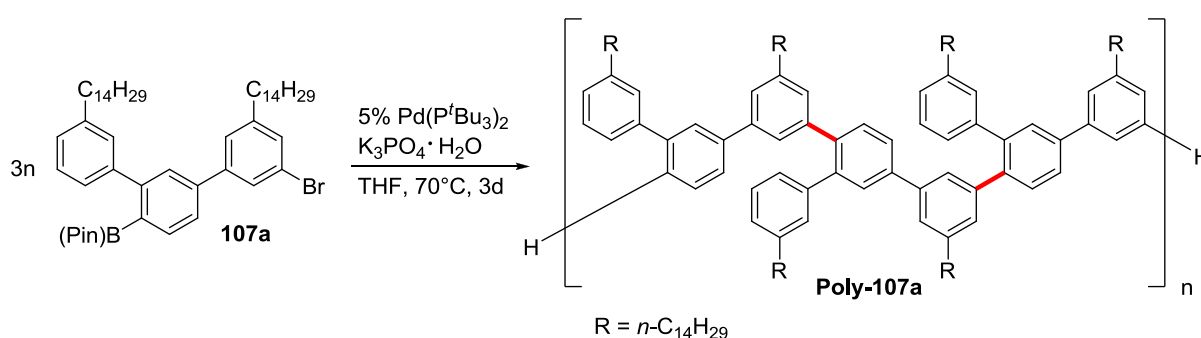
das Ethinylbiphenyl **186** in dieser Synthesesequenz getestet. Dieses erzielte mit Katalysator **A** zur Synthese von Monomer **106d** eine exzellente Ausbeute von 86%, wobei jedoch die Regioselektivität der Reaktion im Vergleich zur Synthese von **106c** (**106c:107c** = 6.5:1) auf ein Verhältnis von **106d:107d** = 2.2:1 einbrach. Die Anwendung von Katalysator **B** auf diese Reaktion lieferte eine ähnliche Ausbeute wie für die Produkte **107c** und **107e-f** mit ebenfalls sehr guter Regioselektivität (**106d:107d** = 1 : 12.6).

Glücklicherweise konnten alle regioisomeren Bausteine der Typen **106** und **107** mittels Chromatographie an gewöhnlichem Kieselgel getrennt werden, was eine Grundvoraussetzung für den Einsatz dieser Bausteine in der SPC ist. Das Startmaterial sollte so rein wie möglich sein, deshalb wurden die Monomere mehrfacher chromatographischer Reinigung unterzogen, um Spurenverunreinigungen zu entfernen. Die Reaktionen wurden auf einem Maßstab von 1-5 mmol ohne signifikanten Unterschied bezüglich Ausbeute und Reinheit der erhaltenen Produkte durchgeführt, es sollte daher einfach möglich sein derartige Monomere mit der beschriebenen Methode im Multigramm-Maßstab zu erzeugen.

### 3.3.4 Einsatz ausgewählter Monomere in der Synthese von Poly(phenylen)en mittels *Suzuki*-Polykondensation

Die meisten Synthesen von Poly(phenylen)en mittels SPC verwenden ein Paar von AA/BB-Monomeren in Kombination mit einem Standardkatalysator wie  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Erste Testreaktionen der hier vorgestellten Monomere **106a** und **107a** wurden unter solch typischen Bedingungen für eine *Suzuki*-Reaktion mit einem Überschuss  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base, Toluol/Wasser Lösungsmittelgemisch und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als Katalysator durchgeführt. Diese Kombination von Reagenzien war sehr ineffektiv und es wurden nur Spezies geringen Molekulargewichts ( $M_w \approx 3.000\text{-}5.000$  Da) erhalten. In der Vergangenheit wurden Palladium-Katalysatoren auf Basis von Tri-*tert*-butylphosphin sehr erfolgreich für die Synthese von Poly(*p*-phenylen), Polyfluoren<sup>[38b,e]</sup> oder hochverzweigten Polymeren<sup>[91]</sup> eingesetzt und ermöglichten eine Kettenwachstumspolymerisation. In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde ein ähnliches Protokoll bestehend aus 5%  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , 10%  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ , 2 M wässriger  $\text{NaCO}_3$ -Lösung und THF als Lösungsmittel auf die Polymerisation des Monomers **107a** angewendet. Auf diese Weise konnte erstmals ein geringer Anteil ( $\approx 11\%$ ) von Material höheren Molekulargewichts ( $M_w \approx 12.000$  Da) erhalten werden, wobei der größere Teil des Startmaterials der

Protodeborierung unterlag. Dies war nicht besonders überraschend, da *Suzuki*-Kupplungen sterisch gehinderter Boronsäureester üblicherweise unter Ausschluss von oder mit definierten kleinen Mengen Wasser durchgeführt werden, um diese Nebenreaktion zu vermeiden.<sup>[92]</sup> Aus diesem Grund wurde die Polymerisation der bifunktionalisierten Monomere mit Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) als Katalysator, Kaliumphosphat Monohydrat als Base und Quelle kleiner Mengen Wasser sowie THF als Lösungsmittel durchgeführt (Schema 66). Dieses Protokoll lieferte nach Ausfällen des Produkts aus Aceton das Rohpolymer **Poly-107a** erstmals in annähernd quantitativer Ausbeute. Das Polymer bestand zum größten Teil aus einer Fraktion hoher molarer Masse von  $M_w = 50.000$  Da relativ zu Polystyrol Standards.



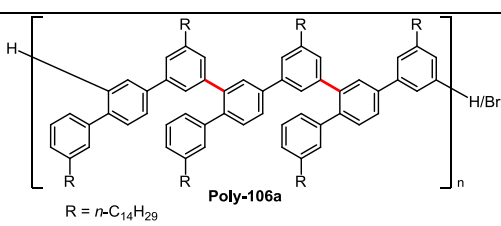
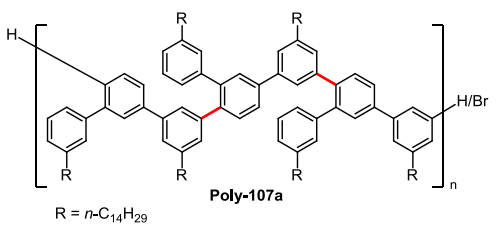
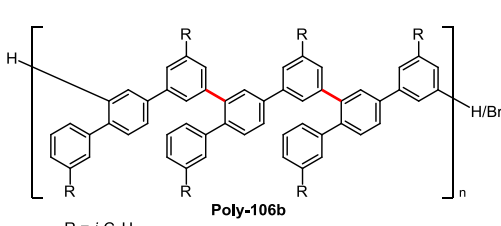
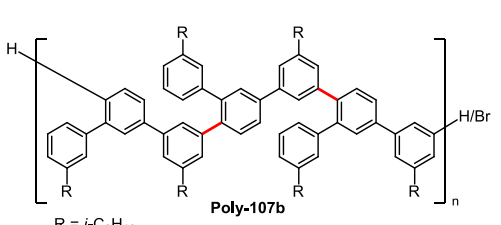
**Schema 66:** Standardprotokoll zur Synthese von Poly(phenylen)en am Beispiel von Monomer **107a**.

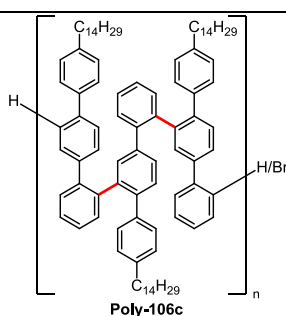
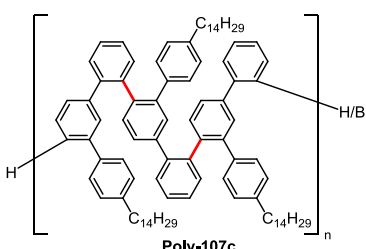
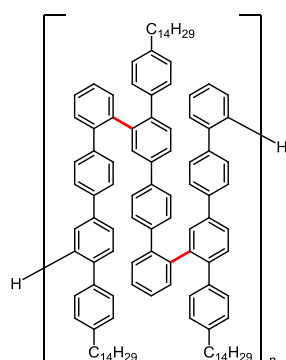
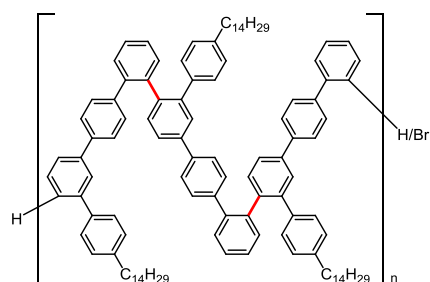
Kleine Mengen von Wasser scheinen die Polymerisation zu begünstigen, da wasserfreies Kaliumphosphat schlechtere Resultate betreffend Ausbeute und Molekulargewicht der Polymere lieferte. Nichtsdestotrotz ist diese Reaktion sehr empfindlich im Hinblick auf die Reinheit des verwendeten Monomers, die Menge an Wasser im Reaktionsmedium und die Qualität des verwendeten Katalysators und Lösungsmittels, was die Reproduktion der Ergebnisse etwas verkompliziert. Die besten Resultate bezüglich Molekulargewicht und Ausbeute wurden erzielt, wenn der Katalysator selbst hergestellt wurde und in Reinform eingesetzt wurde, anstatt ihn *in situ* zu erzeugen. Ebenso schien die Reihenfolge der Zugabe eine entscheidende Rolle zu spielen. Der Katalysator wurde zusammen mit der Base in THF vorgelegt und auf 70 °C für ca. 30 min erhitzt und anschließend wurde eine Lösung des Monomers in THF schnell in einer Portion zugegeben. Nach 3-4 Tagen Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung wässrig extrahiert und die Rohpolymere wurden mittels Fällung aus Aceton erhalten. Die Ergebnisse dieser Polymerisationsreaktionen für eine Auswahl an Monomeren sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Im Allgemeinen können die verwendeten Monomere in zwei Klassen unterteilt werden: Monomere **106a-b** und **107a-b** tragen jeweils zwei löslichkeitsvermittelnde Alkylreste und die Brom-Funktionalität in der sterisch weniger stark gehinderten *meta*-Position einer

Phenyleneinheit. Die Monomere **106c-d** und **107c-d** dagegen besitzen nur einen Alkylsubstituenten und sowohl die Brom- als auch die Boronsäureester-Funktionalität befindet sich in *ortho*-Position zu einem Arylsubstituenten, was die Polymerisation dieser schwieriger gestaltet als die der ersten. Die Polykondensation der Monomere **106a-b** und **107a-b** lieferte gute bis exzellente Ausbeuten (72-97%), wobei außergewöhnlich hohe Molekulargewichte von bis zu  $M_n = 57.000$  Da (PD = 1.8, Polystyrol Standards) für die Fraktion hoher molarer Masse von **Poly-107a** erzielt wurden.

**Tabelle 17:** Ergebnisse der Polymerisationen bifunktionalisierter Monomere analog Schema 66.

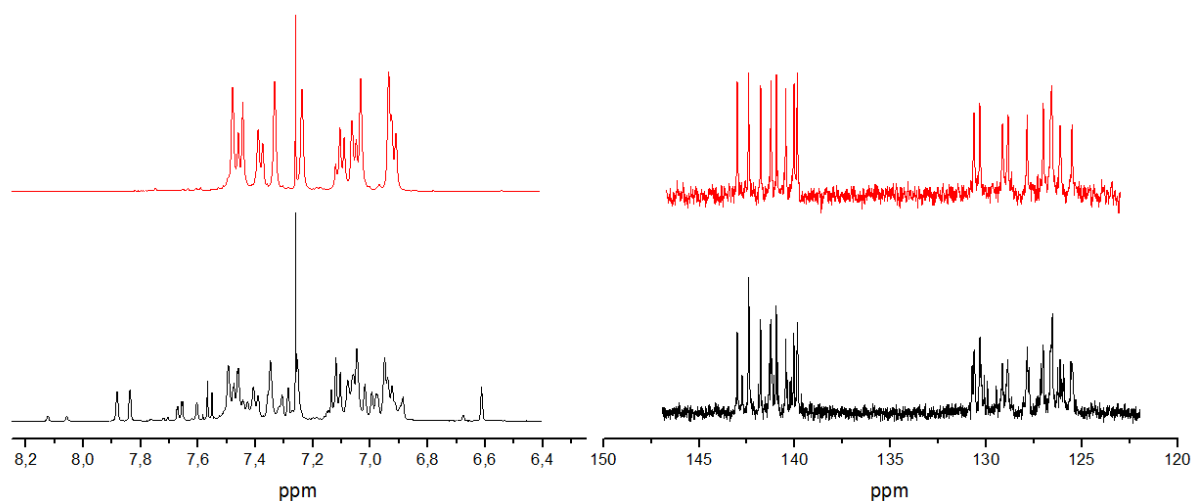
| Nr. | Monomer     | Produkt   | $M_n / 10^3$ Da (PD) <sup>a)</sup> | Ausbeute <sup>b)</sup> |
|-----|-------------|---|------------------------------------|------------------------|
| 1   | <b>106a</b> |  <p style="text-align: center;">Poly-106a</p> <p style="text-align: center;"><math>R = n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}</math></p>   | 32 (1.5)                           | 92%                    |
| 2   | <b>107a</b> |  <p style="text-align: center;">Poly-107a</p> <p style="text-align: center;"><math>R = n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}</math></p> | 57 (1.8)                           | 97%                    |
| 3   | <b>106b</b> |  <p style="text-align: center;">Poly-106b</p> <p style="text-align: center;"><math>R = i\text{-C}_9\text{H}_{19}</math></p>    | 18 (2.1)                           | 72%                    |
| 4   | <b>107b</b> |  <p style="text-align: center;">Poly-107b</p> <p style="text-align: center;"><math>R = i\text{-C}_9\text{H}_{19}</math></p>    | 31 (1.7)                           | 93%                    |

| Nr. | Monomer     | Produkt  | $M_n / 10^3 \text{ Da (PD)}^{\text{a)}$ | Ausbeute <sup>b)</sup> |
|-----|-------------|--|---|------------------------|
| 5   | <b>106c</b> | <br>Poly-106c   | 8.5 (1.5)                               | 92%                    |
| 6   | <b>107c</b> | <br>Poly-107c   | 8.8 (1.6)                               | 80%                    |
| 7   | <b>106d</b> | <br>Poly-106d  | 4.1 (4.3) <sup>c)</sup>                 | 54%                    |
| 8   | <b>107d</b> | <br>Poly-107d | 490 (1.6)                               | 67%                    |

<sup>a)</sup> Zahlenmittlere molare Masse ( $M_n$ ) der Komponenten höheren Molekulargewichts ermittelt durch Gel-Permeations-Chromatographie, PS Standards, THF. <sup>b)</sup> Ausbeuten beziehen sich auf das Rohprodukt, erhalten mittels Ausfällen aus Aceton. <sup>c)</sup> Zahlenmittlere molare Masse ( $M_n$ ) der multimodalen relativen Massenverteilung des Rohprodukts **Poly-106d**. Die Auflösung war zu gering, um den Wert für die Komponente hohen Molekulargewichts genau anzugeben.

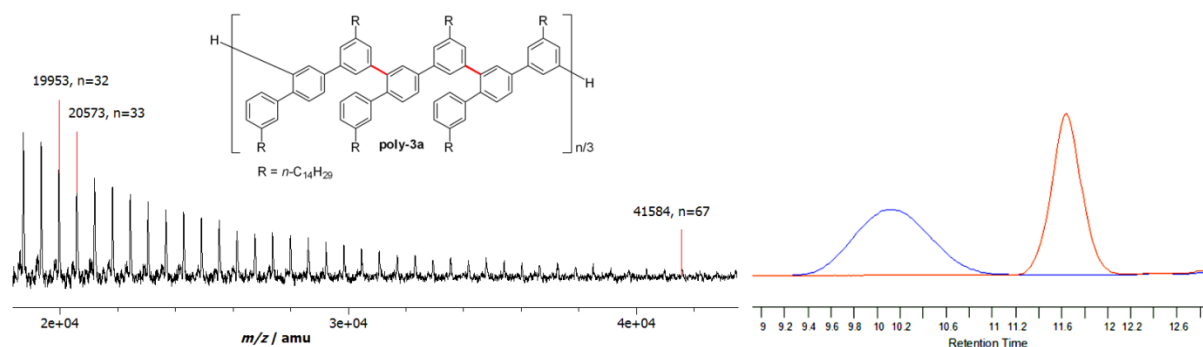
Vergleichbar hohe Molekulargewichte mittels SPC hergestellter Poly(phenylen)e wurden bisher erst einmal für die Polymerisation eines einfachen AA/BB-Systems beobachtet,<sup>[93]</sup> und noch nie für ein System, das einen sterisch gehinderten Boronsäureester verwendet. Die Polymere **Poly-106a** bis **Poly-107b** sind *meta* (Strukturen des Typs **106**) oder *meta-para*

(Strukturen des Typs **107**) verknüpft im Hinblick auf die C-C-Bindungen die das Polymere Rückgrat aufbauen. Diese besitzen eine freie Drehbarkeit um C-C-Einfachbindungen entlang der Polymerkette und lieferten perfekt aufgelöste  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren, sofern sie weitestgehend aus einer einzelnen Komponente hoher molarer Masse bestanden, was für die Polymere **Poly-107a**, **Poly-106a** und **Poly-106b** beobachtet wurde (siehe Anhang). **Poly-106a** dagegen bestand aus zwei Komponenten in ungefähr gleichen Verhältnissen, die gemäß GPC-Analyse des Rohpolymers  $M_n = 3.2 \cdot 10^4 \text{ Da}$  (PD=1.5) bzw.  $M_n = 3.3 \cdot 10^3 \text{ Da}$  (PD=1.1) aufwiesen. Infolgedessen zeigten die NMR Spektren des Rohpolymers **Poly-106a** einen doppelten Signalsatz für Material hohen und geringeren Molekulargewichts (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Ausschnitte des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrens von **Poly-106a** (links, 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrens (rechts, 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ). Unten: Rohpolymer, Oben: abgetrennte Fraktion hohen Molekulargewichts.

Diese Komponenten konnten mittels Chromatographie an Kieselgel getrennt werden. Nach der Trennung zeigten die zwei Fraktionen von **Poly-106a**  $M_n = 4.0 \cdot 10^4 \text{ Da}$  (PD=1.3) bzw.  $M_n = 2.9 \cdot 10^3 \text{ Da}$  (PD=1.1) (Abbildung 11). Die Fraktion hoher molarer Masse lieferte NMR Spektren, die denen von **Poly-106b** stark ähnelten zumal die Verbindungen sich nur in der Struktur der Alkylsubstituenten unterscheiden, was ebenfalls für das Paar **Poly-107a** und **Poly-107b** beobachtet wurde. Für beide Arten von Seitenketten wurden sehr gut lösliche Polymere erhalten, es wurde diesbezüglich kein Unterschied festgestellt.



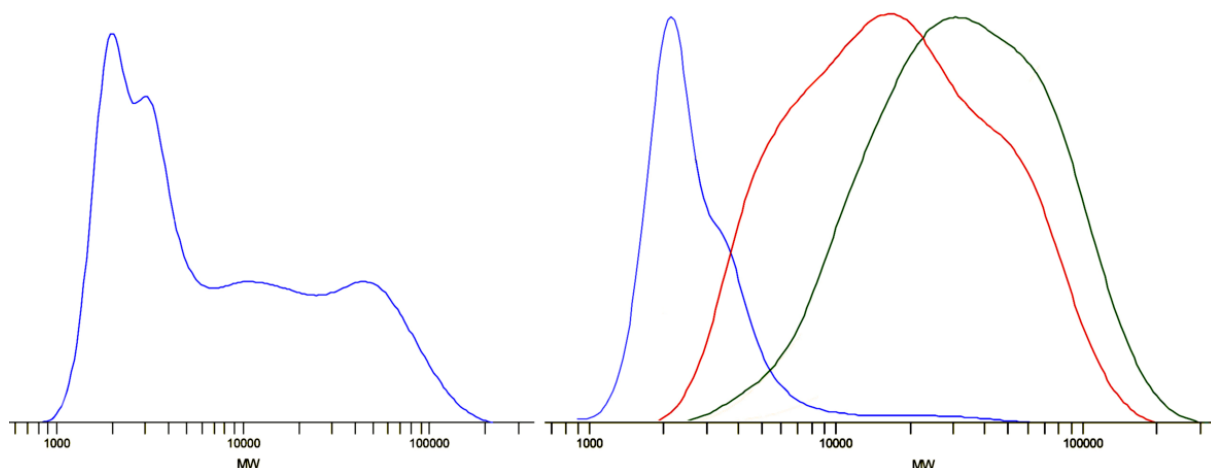
**Abbildung 11:** MALDI-TOF Massenspektrum von **Poly-106a** vor chromatographischer Trennung der Komponenten, TCNQ/Ag(OAc)-Matrix, lösungsmittelfrei (links) und Gel-Permeations-Chromatogramm (rechts) nach Trennung der beiden Komponenten von  $M_n = 4.0 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.3, blaue Linie) und  $M_n = 2.9 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.1, rote Linie).

Wie ebenfalls aus Abbildung 11 erkennbar ist, konnten MALDI-TOF Massenspektren der Polymere erhalten werden, die die exakte Wiederholungseinheit und Polymerisationsgrade  $D_p$  von bis zu 67 für das Rohpolymer **Poly-106a** erkennen ließen. Darüber hinaus lassen die Massenspektren darauf schließen, dass exklusiv Protonen die Endgruppen der erhaltenen Polymere bilden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Boronsäureester-Funktionalität einerseits vergleichsweise labil unter den Reaktionsbedingungen ist und Protodeboronierung den wahrscheinlichsten Reaktionspfad für die Terminierung einer Kette ausmacht. Andererseits wurde Protodebromierung, wenn auch in geringerem Ausmaß, bereits durch Hu<sup>[38b]</sup> und Yokozawa<sup>[38e]</sup> beobachtet, die ebenfalls  $P^tBu_3$  basierte Palladium-Katalysatoren auf die Polymerisation bifunktionalisierten Dioctylfluorens anwendeten. Im Vergleich zu diesen wurden die hier vorgestellten Experimente bei erhöhter Temperatur und längerer Reaktionszeit durchgeführt, was zur kompletten Defunktionalisierung führt. Die Ersetzung von Br durch H kann als simple Protonierung der intermediären Pd(II)-Spezies nach oxidativer Addition des Pd-Katalysators verstanden werden.

In Anbetracht dieser exzellenten Ergebnisse bezüglich der Synthese *meta* und *meta-para* verknüpfter Aryl-substituierter Poly(phenylen)e wurde im Anschluss die synthetisch noch anspruchsvollere Polymerisation der Monomere in Angriff genommen, die einen Bromsubstituenten in *ortho*-Position tragen. Diese Ausgangsmaterialien erzeugen *ortho*-Poly(phenylen)e. Polymerisation der Monomere **106c** und **107c** verlief in guter bis exzellenter Ausbeute von 92% für **Poly-106c** bzw. 80% für **Poly-107c**. Im Vergleich zu den weniger stark sterisch gehinderten Monomeren **106a-107b** fiel die zahlenmittlere molare Masse für die aus der Polymerisation von **106c** und **107c** erhaltenen Polymere auf  $M_n = 8.500$  Da (PD = 1.5)



für **Poly-106c** und  $M_n = 8.800$  Da (PD = 1.6) für **Poly-107c**. Für derart stark sterisch gehinderte Substrate kann der Polymerisationsgrad ( $D_p \approx 20$  im Durchschnitt) als gut bewertet werden. Die Polymerisation der Monomere **106d** und **107d** ergab breite, multimodale Massenverteilungen für **Poly-106d** und **Poly-107d**. GPC-Analyse des Rohpolymers Poly-3d zeigte eine Verteilung von  $M_n = 4.1 \cdot 10^3$  Da (PD = 4.3), wobei die schwerste teilweise separierte Komponente eine gewichtsmittlere molare Masse von ungefähr  $M_w = 5.6 \cdot 10^4$  Da zeigte (Abbildung 12, links).



**Abbildung 12:** Relative molare Massenverteilung für das Rohpolymer **Poly-106d** mit  $M_n = 4.1 \cdot 10^3$  Da (PD = 4.3) (links) und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel getrennte Fraktionen (rechts) mit  $M_n = 2.5 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.5, blaue Linie),  $M_n = 1.2 \cdot 10^4$  Da (PD = 2.3, rote Linie) und  $M_n = 2.2 \cdot 10^4$  Da (PD = 2.0, grüne Linie); GPC, PS-Standards, THF.

Wie im Fall von **Poly-106a** war es möglich Fraktionen hohen und geringeren Molekulargewichts mittels Chromatographie an Kieselgel zu trennen (Abbildung 12, rechts). Während **Poly-106d** wie alle anderen hier beschriebenen Polymere auch nach Konzentration bis zur Trockne komplett löslich blieb, war **Poly-107d** nach Entfernen des Lösungsmittels zum Teil nur gering löslich, konnte aber mittels Erhitzen und Behandlung durch Ultraschall in einer größeren Menge geeigneten Lösungsmittels, wie z.B. Chloroform, wieder in Lösung gebracht werden. Das Rohprodukt von **Poly-107d** zeigte eine Hauptkomponente (bimodal) von  $M_n = 6.8 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.8) und eine Komponente enorm hoher molarer Masse von  $M_n = 4.9 \cdot 10^5$  Da (PD = 1.6). Die Hauptkomponente besteht aus einem Polymer mit  $D_p = 14$ , wobei die schwerere Mindermengenkomponeente einen sehr hohen Polymerisationsgrad  $D_p$  von bis zu 1000 besitzt. Obwohl nur ein geringer Anteil des Produkts ein derart hohes Molekulargewicht aufwies, zeigt die Anwesenheit dieser Fraktion dennoch wie effizient die *Suzuki*-Polykondensation sterisch gehinderter Monomere sein kann. Im Gegensatz zu den

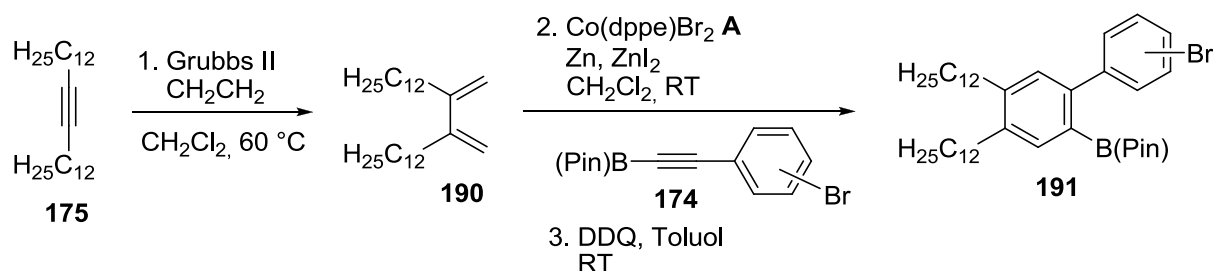
zuvor beschriebenen *meta*-verknüpften Poly(phenylen)en zeigten die Polymere **106c-107d** breite Signale in ihren NMR-Spektren, da bei diesen die Rotation um C-C-Einfachbindungen entlang der Polymerkette gehindert ist. Diese sind insbesondere als Vorläufer für Graphen-Nanobänder interessant, da mehr Stellen für eine Cyclodehydrogenierung in diesen vorhanden sind, so dass Bänder mit größerer lateraler Ausdehnung aus diesen erzeugt werden können. Zumal die Drehbarkeit einzelner Untereinheiten eingeschränkt ist, sollte die Oxidation exklusiv an den *ortho*-Positionen einer Phenyleneinheit ablaufen, sodass selektiv die gewünschten eindimensionalen Nanobänder erhalten werden.

Es kann zusammengefasst werden, dass die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion erfolgreich als Schlüsselschritt in der Synthese bifunktionalisierter Bausteine angewendet werden konnte. Diese Bausteine wurden mittels SPC in aromatische Polymere von teilweise außergewöhnlich hohem Molekulargewicht überführt. Die entwickelte Methode der Polymerisation eignet sich darüber hinaus auch für die Synthese von *ortho*-Poly(phenylen)en, zu denen es bislang nur sehr wenige verlässliche Zugangswege gibt. Die erhaltenen Materialien wurden mittels NMR-Spektroskopie, Gel-Permeations-Chromatographie und MALDI-TOF Massenspektrometrie charakterisiert. Es wurden darüber hinaus noch UV/Vis- und Photoemissions-Spektren gemessen (siehe Anhang).

### **3.3.5 Synthese von Brom-funktionalisierten aromatischen Boronsäureestern ohne Erzeugung von Regioisomeren**

Im Abschnitt 3.3.3 wurde geschildert wie auf effiziente Weise bifunktionalisierte Monomere für die *Suzuki*-Polykondensation aus unsymmetrischen Startmaterialien erzeugt werden können. Die Erzeugung unterschiedlicher Monomere aus denselben Startmaterialien ist einerseits vorteilhaft, weil die strukturelle Diversität der Produkte schnell erhöht werden kann. Andererseits ist die vollständige Trennung der Regioisomere erst nach zwei bis drei chromatographischen Reinigungen erreicht und die Aufarbeitung damit recht aufwendig. Daher wurde nach einem Ansatz gesucht, der die Bildung von Regioisomeren vermeidet und nur ein einzelnes Produkt aus einem symmetrischen Startmaterial generiert. Da Tolanderivate allerdings aufgrund ihres sterischen Anspruchs nicht in der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion umgesetzt werden können, reduziert sich die Auswahl möglicher Edukte auf interne Alkyl-substituierte Alkine zur Einbringung löslichkeitsvermittelnder Reste in das Monomer. Die beiden funktionellen Gruppen müssen demnach von der anderen Komponente

mitgebracht werden, wozu die Brom-funktionalisierten Phenylethynylboronsäureester **174** eingesetzt wurden (Schema 67). Hexacos-13-in (**175**) wurde in einer Enin-Metathese mit Ethen umgesetzt, sodass 2,3-Didodecyl-1,3-butadien (**190**) erhalten wurde. Dieses wurde wie in den zuvor beschriebenen Sequenzen nicht isoliert, sondern direkt im Anschluss mit der Cobalt-Katalysatormischung und den regioisomeren bifunktionalisierten Dienophilen vom Typ **174** weiter umgesetzt, so dass nach DDQ-Oxidation die bifunktionalisierten Biphenyle vom Typ **191** erhalten wurden.



**Schema 67:** Synthese von bifunktionalisierten Bausteinen mittels Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion ohne Bildung von Regioisomeren.

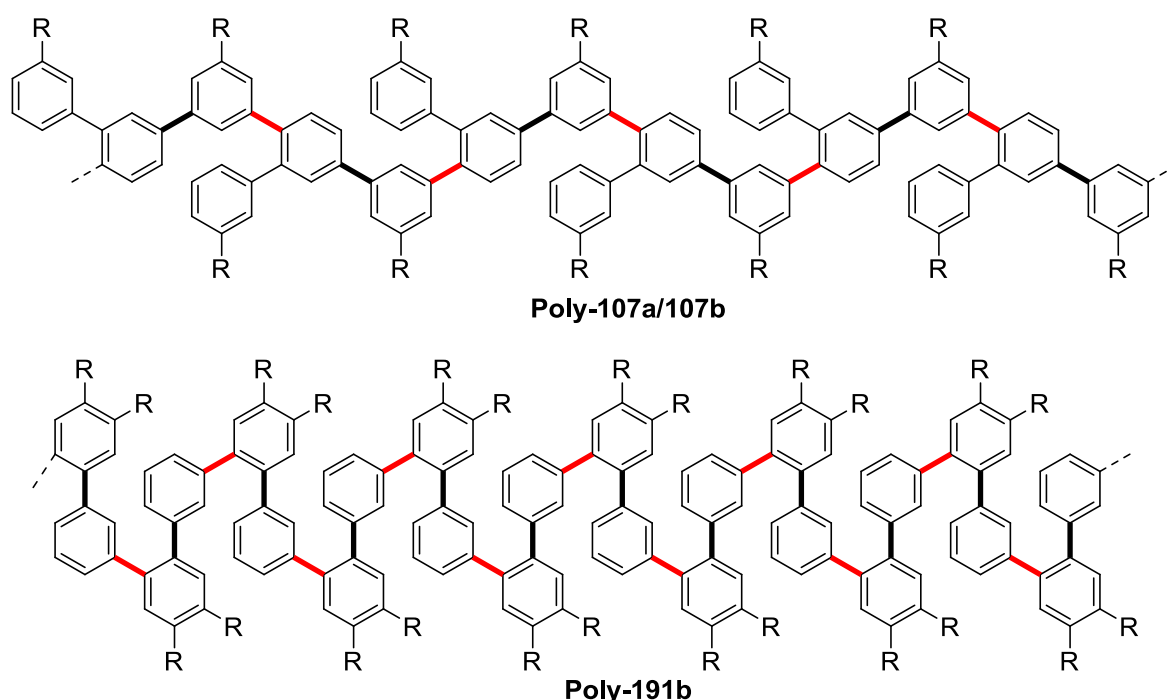
Die Ergebnisse dieser Sequenz für die Darstellung der drei möglichen Produkte, die sich in der Position des Bromsubstituenten unterscheiden, sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

**Tabelle 18:** Ergebnisse für die Darstellung bifunktionalisierter Biphenyle analog Schema 67.

| Nr. | Alkin <b>174</b> | Produkt         | Ausbeute |
|-----|------------------|-----------------|----------|
| 1   | <br><b>174a</b>  | <br><b>191a</b> | 47%      |
| 2   | <br><b>174b</b>  | <br><b>191b</b> | 74%      |
| 3   | <br><b>174c</b>  | <br><b>191c</b> | 82%      |

Ein derartiges Produkt wurde bereits von *Michael Danz* in seiner Dissertation beschrieben. Er verwendete Oct-4-in anstatt Hexacos-13-in (**175**) in der Synthese eines Bausteins analog **191a**.<sup>[94]</sup> Somit wurden nur Propylreste in das Produkt eingebracht, was vermutlich eine schlechte Löslichkeit des korrespondierenden Polymers zur Folge hätte. Die Umsetzung von Hexacos-13-in (**175**) verlief mit dem sterisch etwas anspruchsvolleren Dienophil **174a**, das den Bromo-Substituenten in *ortho*-Position trägt, in akzeptablen 47% Ausbeute. Die weniger gehinderten Substrate **174b** und **174c** lieferten die entsprechenden Biphenyle **191b** und **191c** in guten 74% bzw. 82%.

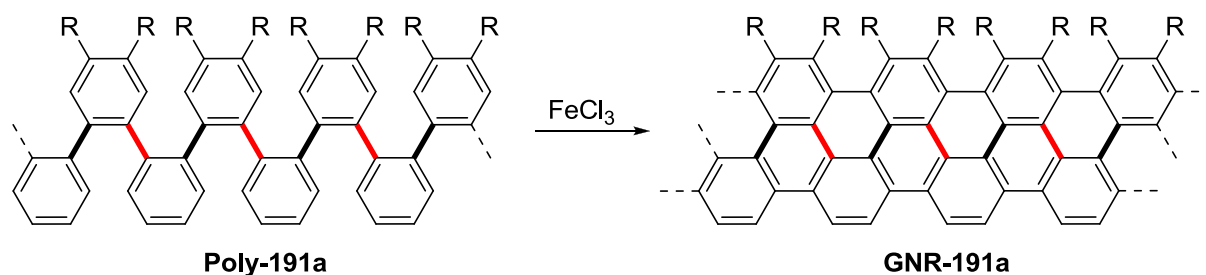
Auch diese bifunktionalisierten Bausteine wurden in Polymerisationen mit Palladium-Katalysatoren analog der anderen in dieser Arbeit vorgestellten Monomere untersucht. Für die Biphenyle vom Typ **191** ergibt sich jedoch ein entscheidender Unterschied zu den Substraten des vorherigen Abschnitts. Da für die Biphenylderivate des Typs **191** beide Funktionalitäten mit dem Dienophil eingebracht werden, werden nun in jedem Fall *ortho*-Polyphenylene mit eingeschränkter Rotation und helikaler Struktur erzeugt, während dies für die anderen Bausteine nur der Fall war, wenn sich der Bromsubstituent aus der Dienkomponente in *ortho*-Position befand. In Abbildung 13 sind zur Veranschaulichung die Strukturen der Polymere **Poly-107a** bzw. **Poly-107b** aus dem vorherigen Abschnitt und die Struktur von **Poly-191b** gegenübergestellt.



**Abbildung 13:** Vergleich der Konnektivität der Polymere **Poly-107a/107b** und **Poly-191b** bezüglich der C-C-Einfachbindungen entlang des polymeren Rückgrats.

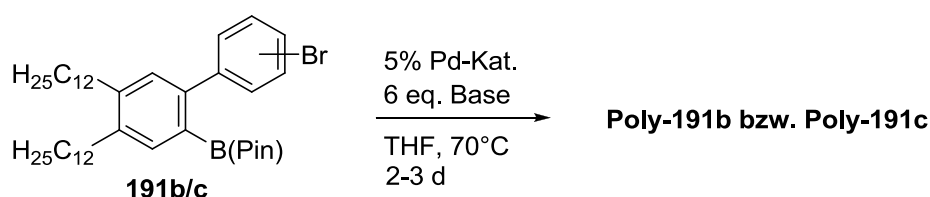
Die Monomere **107a/b** und **191b** weisen einen Bromsubstituenten in *meta*-Position auf jedoch wird nur im Fall von Monomer **107a/b** das entsprechende Polymer mit *meta-ortho*-Verknüpfung erhalten. Die in diesem Abschnitt erhaltenen Polymere können demnach eher mit den *ortho*-Polyphenylenen **Poly-106c/106d** und **Poly-107c/107d** verglichen werden.

Danz mutmaßte bereits in seiner Dissertation,<sup>[94]</sup> dass die Polymerisation des Propyl-Analogons von **191a** ein Polymer **Poly-191a** ergeben würde, dass sich gut für die Synthese eines entsprechenden Graphen-Nanobandes **GNR-191a** eignen sollte (Schema 68).



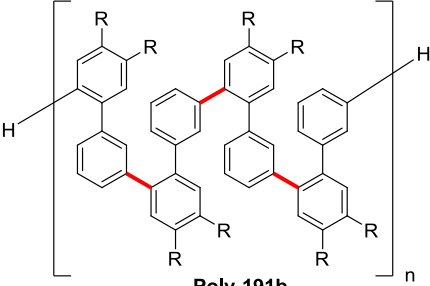
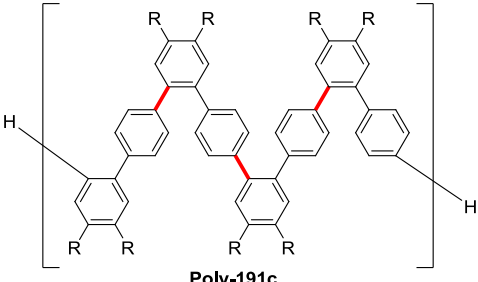
**Schema 68:** Hypothetische Synthese eines Graphen-Nanobandes aus dem Polymer **Poly-191a**.

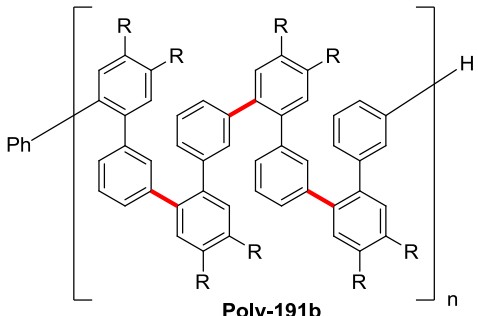
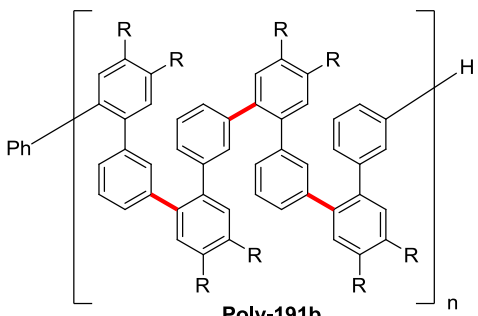
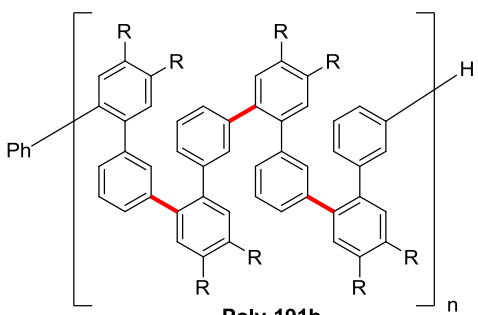
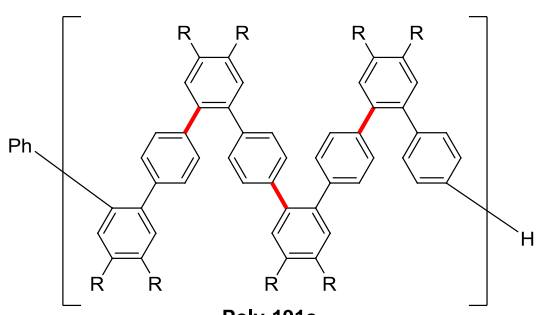
Es wurden zahlreiche Reaktionsbedingungen und Palladium-Katalysatoren für die Polymerisation des Bausteins **191a** getestet, aber selbst unter optimalen Bedingungen für die Polymerisation der anderen hier vorgestellten Monomere konnte kein Polymer aus **191a** erzeugt werden. Es wurden allenfalls Dimere oder Trimere erhalten, und das meiste Startmaterial unterlag der Protodeborierung. Dies liegt vermutlich daran, dass das Rückgrat des Polymers **Poly-191a** ausschließlich aus *ortho*-verknüpften Phenyleneinheiten besteht, was eine sehr kompakte helikale Struktur zur Folge hat. Die sterische Hinderung ist in diesem Fall einerseits sehr groß, so dass die Reaktion nicht ablaufen kann, andererseits spielen bei diesem Strukturmotiv Cyclisierungen als Nebenreaktionen eine große Rolle, die die Synthese längerer Ketten verhindern.<sup>[52]</sup> Die Polymerisation der anderen beiden Bausteine **191b** und **191c** gelang jedoch gut unter Bedingungen wie denen im vorherigen Abschnitt. Es wurden darüber hinaus noch die verwendete Base und der Katalysator in gewissem Maße variiert. Die Ergebnisse zu den Polymerisationen der Bausteine **191b** und **191c** analog Schema 69 sind in Tabelle 19 zusammengefasst.



**Schema 69:** Allgemeines Schema der Polymerisation der Bausteine **191b** bzw. **191c**.

**Tabelle 19:** Ergebnisse für die SPC der Monomere **191b** und **191c** analog Schema 69.

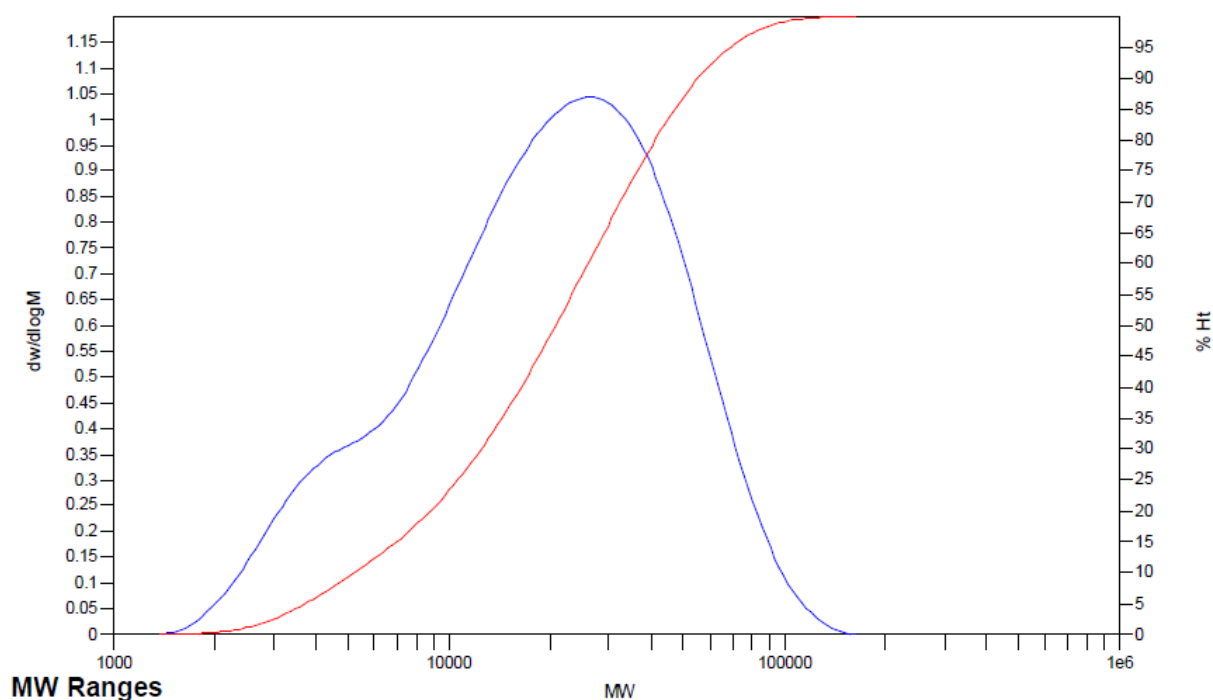
| Nr. | Monomer,<br>Bedingungen   | Produkt   | $M_n / 10^3 \text{ Da}$<br>(PD) <sup>a)</sup> | Ausbeute<br>b) |
|-----|---|---|---|----------------|
| 1   | <b>191b</b><br>Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>3 d  | <br>Poly-191b   | 12.3 (2.1)                                    | 84%            |
| 2   | <b>191b</b><br>Pd(PCy <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ,<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>3 d | Poly-191b   | 15.3 (1.5)                                    | 42%            |
| 3   | <b>191b</b><br>Pd(P <sup>o</sup> Tol <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>3 d | Poly-191b   | 5.9 (1.2)                                     | 33%            |
| 4   | <b>191c</b><br>Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>2 d  | <br>Poly-191c | 14.7 (1.4)                                    | 79%            |
| 5   | <b>191c</b><br>Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>LiOH · H <sub>2</sub> O, 2 d                               | Poly-191c   | 18.2 (1.4)                                    | 79%            |
| 6   | <b>191c</b><br>Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>CsOH · H <sub>2</sub> O,<br>2 d                            | Poly-191c   | 12.5 (2.0)                                    | 14%            |

| Nr. | Monomer,<br>Bedingungen  | Produkt  | $M_n / 10^3 \text{ Da}$<br>(PD) <sup>a)</sup> | Ausbeute<br>b) |
|-----|--|--|---|----------------|
| 7   | <b>191b</b><br>PdBr(Ph)P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ,<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>1 d RT, 2 d<br>50 °C        |  <p style="text-align: center;"><b>Poly-191b</b></p>   | $M_w \approx 9.6 \text{ kDa}^c)$              | 92%            |
| 8   | <b>191b</b><br>5% Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>5% PhBr<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>2 d |  <p style="text-align: center;"><b>Poly-191b</b></p>   | 9.4 (2.0)                                     | 49%            |
| 9   | <b>191b</b><br>5% Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>5% PhI<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>2 d  |  <p style="text-align: center;"><b>Poly-191b</b></p> | 9.4 (1.7)                                     | 84%            |
| 10  | <b>191c</b><br>5% Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>5% PhI<br>K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O,<br>4 d  |  <p style="text-align: center;"><b>Poly-191c</b></p> | 8.0 (1.4)                                     | 95%            |

<sup>a)</sup> Zahlenmittlere molare Masse ( $M_n$ ) der Hauptkomponente ermittelt durch Gel-Permeations-Chromatographie, PS Standards, THF. <sup>b)</sup> Ausbeuten beziehen sich auf das Rohprodukt, erhalten mittels Ausfällen aus Aceton. <sup>c)</sup> Analyse wurde an anderem GPC-System im AK *Seubert* von C. *Lungfiel* durchgeführt, nur die gewichtsmittlere molare Masse ist gegeben.

Monomer **191b** wurde neben den Bedingungen, die für die Monomere im vorherigen Abschnitt angewandt wurden, auch unter Katalyse mit den Palladium-Katalysatoren Pd(PCy<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> und Pd(P<sup>o</sup>Tol<sub>3</sub>)<sub>2</sub> umgesetzt (Einträge 1-3), die sich dadurch auszeichnen, dass

sie ebenso wie  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  sterisch sehr anspruchsvolle monodentate Phosphinliganden aufweisen, so dass reaktive 14 VE Komplexe mit großem Bisswinkel der Liganden nahe  $180^\circ$  vorliegen. Unter Katalyse mit  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  wurde ein Polymer mit einer zahlenmittleren molaren Masse von  $M_n = 12.3 \cdot 10^3$  Da (PD = 2.1) in hoher Ausbeute von 84% erhalten. Es wurde eine monomodale Verteilung des Molekulargewichts beobachtet, die nur eine kleine Schulter für geringere Massen aufwies (Abbildung 14).

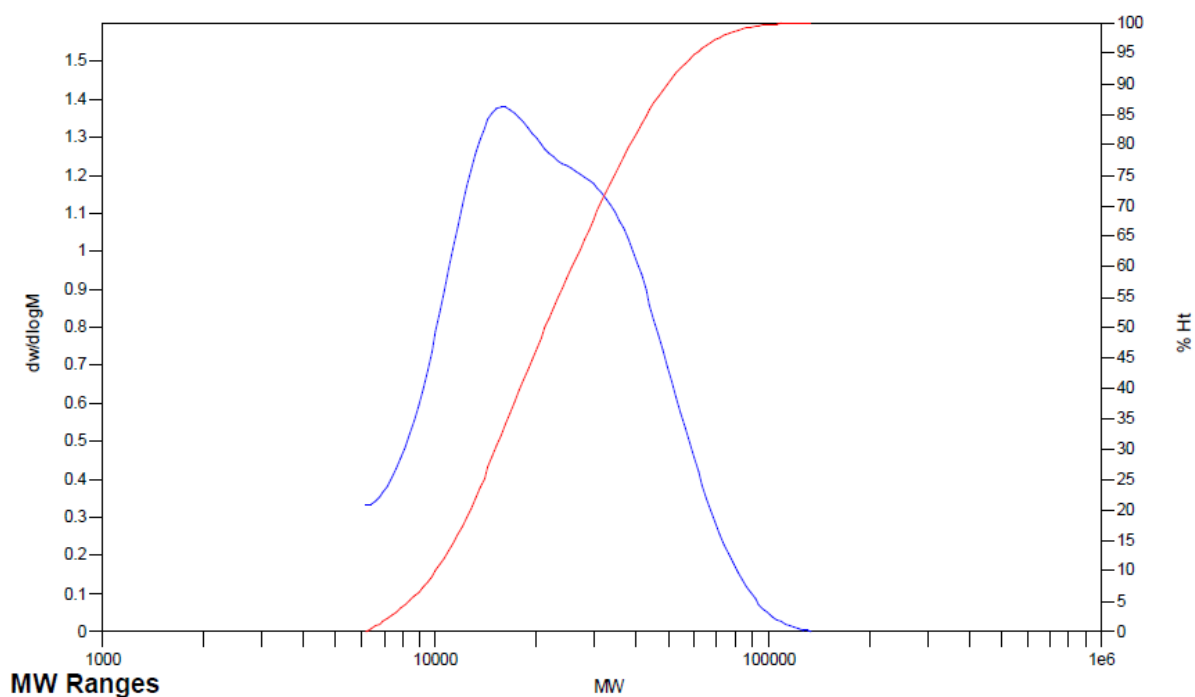


**Abbildung 14:** Massenverteilung des Polymers **Poly-191b** unter Katalyse mit  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ ,  $M_n = 12.3 \cdot 10^3$  Da (PD = 2.1), GPC, PS-Standards, THF.

Auch  $\text{Pd}(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$  war in der Lage die Polymerisation des Bausteins **191b** zu vermitteln, allerdings wurde in diesem Fall ein größerer Anteil von Oligomeren geringeren Molekulargewichts erhalten, was eine bimodale Massenverteilung zur Folge hatte und es wurde eine deutlich geringere Ausbeute erzielt. Das Molekulargewicht betrug für die Komponente höherer Masse  $M_n = 15.3 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.5). Die Polymerisation mit  $\text{Pd}(\text{P}^o\text{Tol}_3)_2$  lieferte dagegen nur Oligomere geringeren Molekulargewichts von  $M_n = 5.9 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.2) bei einer moderaten Ausbeute von 33%. Es wurden in anderen Experimenten auch weitere Liganden getestet die zum Teil für die *Suzuki*-Kupplung sterisch anspruchsvoller Boronsäureester eingesetzt werden, wie z.B. S-Phos<sup>[95]</sup> und BI-DIME,<sup>[96]</sup> diese lieferten aber ebenfalls schlechtere Ergebnisse als  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  und zumeist ähnlich wie  $\text{Pd}(\text{P}^o\text{Tol}_3)_2$  geringe Molekulargewichte (5.000-6.000 Da) bei mäßiger Ausbeute. Monomer **191c** wurde unter Katalyse mit  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  umgesetzt, wobei neben dem standardmäßig



verwendeten Kaliumphosphat Monohydrat die Basen Lithiumhydroxid und Cäsiumhydroxid ebenfalls als Monohydrat getestet wurden (Einträge 4-6). Dabei ergab die Verwendung von Lithiumhydroxid im Vergleich zu Kaliumphosphat ein vergleichbares Ergebnis, während die Polymerisation mit Cäsiumhydroxid eine sehr geringe Ausbeute lieferte. Es wurde sowohl mit Kaliumphosphat als auch mit Lithiumhydroxid eine bimodale Massenverteilung erhalten, wobei die Komponente höheren Molekulargewichts in beiden Fällen eine Schulter für schwerere Massen aufwies, die bei Verwendung von Lithiumhydroxid stärker ausgeprägt war (Abbildung 15), als bei Kaliumphosphat.

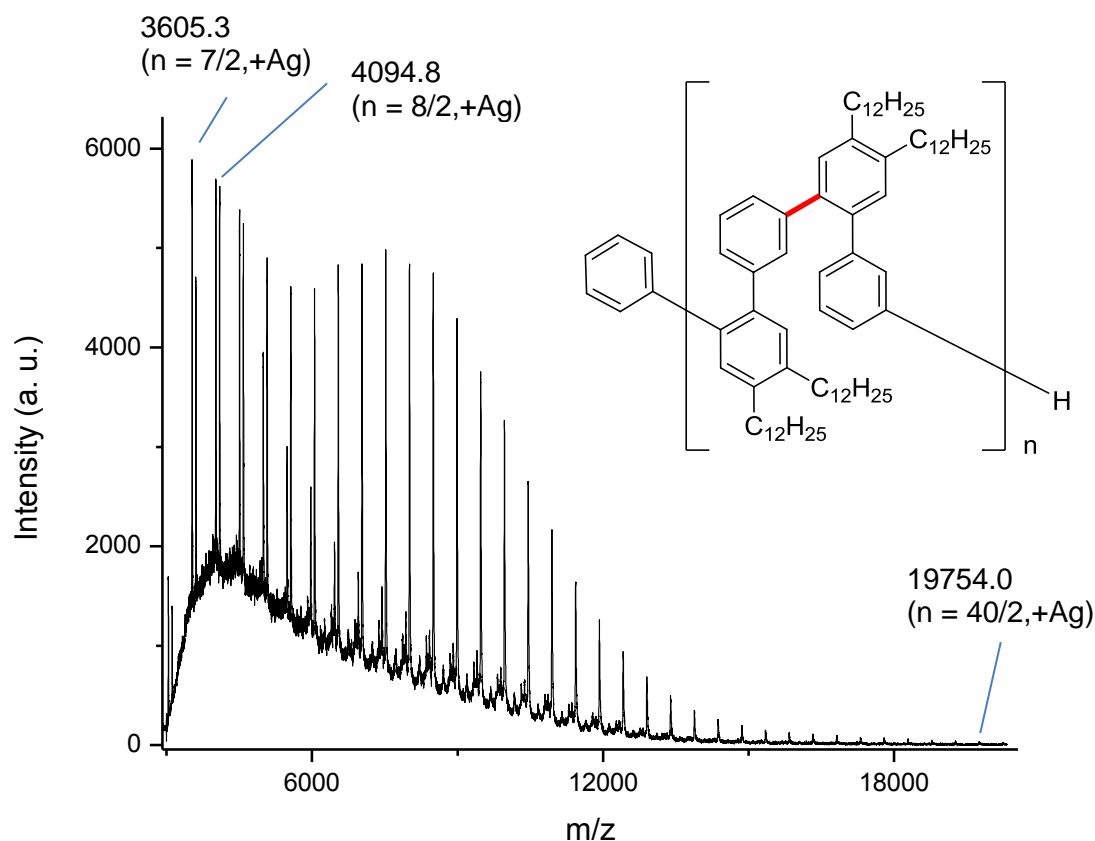


**Abbildung 15:** Massenverteilung der Komponente höheren Molekulargewichts bei Polymerisation von Monomer **191c** unter Verwendung von Lithiumhydroxid Monohydrat als Base,  $M_n = 18.2 \cdot 10^3$  Da ( $PD = 1.4$ ), GPC, PS-Standards, THF.

Das Polymer **Poly-191c** ist ein besonders interessantes Produkt, weil es in der Literatur bereits bekannt ist. Es wurde in der Arbeitsgruppe *Müllen* bereits von *Lukas Dössel* hergestellt (vgl. Abschnitt 1.4, Schema 15), wobei die AA/BB-Polymerisation zweier substituierter Benzolderivate angewandt wurde.<sup>[45]</sup> Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der beiden Polymerisationsmethoden. Das Polymer **Poly-191c** wurde von *Dössel* in einer mit  $Pd(PPh_3)_4$  katalysierten *Suzuki*-Polykondensation unter Erhitzung in einer Mikrowelle erhalten. Das Rohprodukt wurde mehrfach aus Methanol gefällt und anschließend für zwei Tage einer Soxhlet-Extraktion mit Aceton unterzogen, wodurch Spezies geringen Molekulargewichts ausgewaschen wurden. Das so erhaltene Produkt wurde mit einem

Molekulargewicht von  $M_n = 8.4 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.2) in einer Ausbeute von 79% erhalten. Das Polymer wies demnach eine sehr schmale Massenverteilung auf, die jedoch in erster Linie auf die ausgiebige Soxhlet-Extraktion des Rohprodukts zurückzuführen sein sollte. Das in dieser Arbeit vorgestellte Produkt **Poly-191c** wurde lediglich einmal aus Aceton gefällt, die Hauptkomponente dieses Rohprodukts wies aber dennoch eine vergleichsweise schmale Massenverteilung von PD = 1.4 auf, wobei ein um Faktor 2-2.5 deutlich höheres Molekulargewicht von  $M_n = 18.2 \cdot 10^3$  Da bzw.  $M_w = 26.0 \cdot 10^3$  Da erreicht wurde. Die Ausbeute war dabei für beide Methoden vergleichbar. Es kann demnach geschlussfolgert werden, dass die Herstellung von **Poly-191c** mittels einer A/B-Polymerisation, zumindest im Hinblick auf die erreichbaren Molekulargewichte, der Herstellung mittels einer AA/BB-Polymerisation überlegen ist.

Die Verwendung von A/B-Monomeren birgt darüber hinaus noch weitere Vorteile. Es kann wie bereits in der Einleitung beschrieben, eine Polymerisation nach einem Kettenwachstumsmechanismus realisiert werden, was insbesondere bei Verwendung von  $P'Bu_3$  als Liganden auftritt, worin wohl auch die Begründung der hohen Molekulargewichte und vergleichsweise geringen Verteilungsbreiten zu finden ist. Darüber hinaus ist es möglich durch Verwendung von Palladium(II)-Komplexen des Typs  $Pd(Ar)X(P'Bu_3)$  die Endgruppen des resultierenden Polymers vorzugeben.<sup>[38e]</sup> Daher wurde die Polymerisation von Monomer **191b** unter Katalyse mit derartigen Komplexen durchgeführt (Einträge 7-9). Die Verwendung des zuvor hergestellten Katalysators  $Pd(Ph)Br(P'Bu_3)$  lieferte das Polymer **Poly-191b** mit  $M_w \approx 9.6$  kDa in exzellenter Ausbeute. Das relative Molekulargewicht wurde in diesem Fall von *Christian Lungfiel* aus der Arbeitsgruppe *Seubert* bestimmt. Dieses Polymer zeigte in der Analyse der Endgruppen mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie vornehmlich dominante Peaks für das Polymer mit Phenyl-Endgruppe am Borterminus und H-Endgruppe am Bromterminus (Abbildung 16), insbesondere für höhere Molekulargewichte. Die Peaks für H-Endgruppen an beiden Termini sind nur für Spezies geringen Molekulargewichts von hoher Intensität, nehmen aber bereits ab 5.000 Da stark ab und verschwinden ab einem Molekulargewicht von 13.000 Da. Der Polymerisation von **191b** liegt demnach bei Verwendung dieses Katalysators sowohl ein Kettenwachstumsmechanismus als auch eine Polykondensation zu Grunde, wobei der Kettenwachstumsmechanismus vorherrscht, da die Peaks für Spezies mit Phenylendgruppe deutlich intensiver sind und bei hohen Molekulargewichten ausschließlich auftreten (für weitere Details siehe Anhang).



**Abbildung 16:** MALDI-TOF Massenspektrum von Polymer **Poly-191b**, erhalten unter Katalyse mit  $\text{Pd}(\text{Ph})\text{Br}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$ , TCNQ/Ag(OAc)-Matrix, lösungsmittelfrei.

Da die Herstellung dieses Katalysators allerdings vergleichsweise teuer ist, wurde er vor Zugabe des Monomers *in situ* aus  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  und Brombenzol hergestellt (Eintrag 8). In diesem Fall wurden allerdings eine geringere Ausbeute und eine etwas breitere Massenverteilung erhalten. Die Verwendung von Iodbenzol zur Erzeugung des Katalysators  $\text{Pd}(\text{Ph})\text{I}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$  lieferte dagegen in ebenfalls sehr guter Ausbeute von 84% des Polymers **Poly-191b**, das eine monomodale Massenverteilung von  $M_n = 9.4 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.7) zeigte (Eintrag 9). Ein ähnliches Ergebnis wurde für die Polymerisation von Monomer **191c** unter diesen Bedingungen erhalten. Das Produkt **Poly-191c** zeigte eine noch schmalere Massenverteilung von  $M_n = 8.0 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.4), wobei eine exzellente Ausbeute von 95% erhalten wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass auch die Synthese von bifunktionalisierten polymerisierbaren Bausteinen ohne Bildung von Regioisomeren mittels Cobalt-katalysierter *Diels-Alder*-Reaktion realisiert werden konnte. Die erhaltenen Bausteine lieferten nach Polymerisation *ortho-meta*- bzw. *ortho-para*-verknüpfte Polymere. Neben dem im vorigen Abschnitt etablierten Katalysator  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  zeigten auch Komplexe des Typs

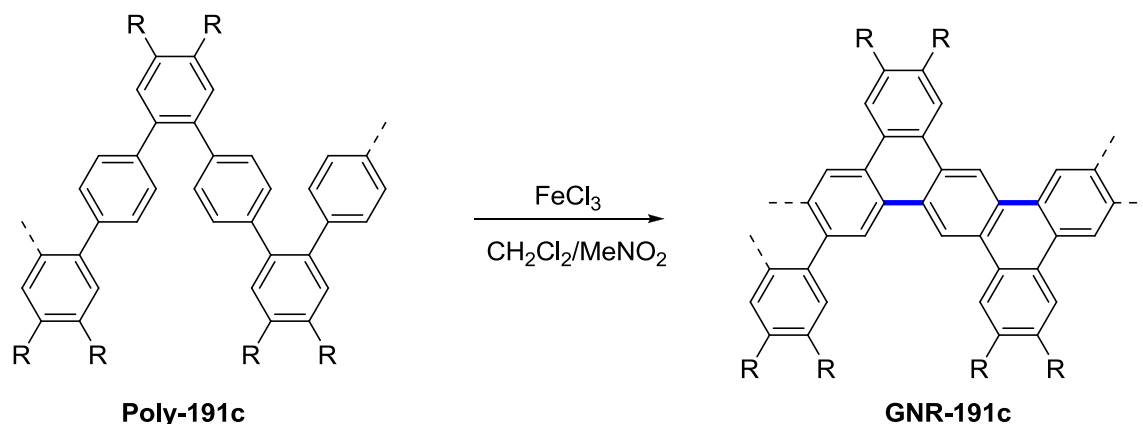
$\text{Pd(Ph)X(P}^t\text{Bu}_3)$  sehr gute katalytische Aktivität und lieferten einen Einblick in den Mechanismus der Polymerisation. Die erhaltenen polymeren Produkte sind potentielle Substrate für die Synthese von Graphen-Nanobändern mittels oxidativer Cyclodehydrogenierung, worauf im letzten Abschnitt dieser Arbeit eingegangen werden soll.

### 3.3.6 Studien zur Darstellung von Graphen-Nanobändern aus ausgewählten Polymervorläufern

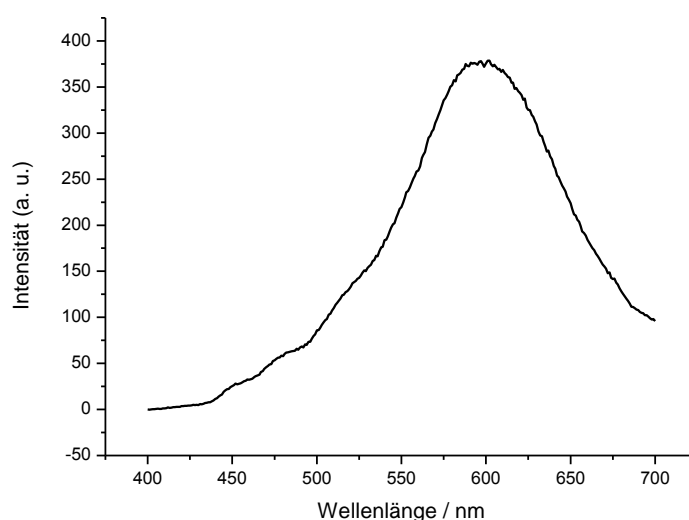
Ein vielfach im Laufe dieser Arbeit erwähnter Antrieb zur Synthese der hier beschriebenen Poly(phenylen)e ist die Möglichkeit bandförmige Graphene aus diesen Materialien herzustellen. Es wurden in dieser Arbeit Polymere erzeugt, die sich zumindest grundsätzlich für die Erzeugung solcher Graphen-Nanobänder mittels oxidativer dehydrogenierender Kupplung eignen, d.h. das Substitutionsmuster der resultierenden Polymere sollte eine regioselektive Scholl-Reaktion zur Bildung eines Bandes zumindest prinzipiell erlauben. Die Charakterisierung derartiger Graphenbänder ist allerdings nicht trivial. NMR-Spektren sehr ausgedehnter aromatischer Systeme weisen sehr breite Signale auf, die einen Rückschluss auf die exakte Struktur zumeist nicht zulassen. Die massenspektrometrische Charakterisierung von Graphen-Nanobändern wurde bisher noch nicht berichtet, vermutlich sind längere Graphenstrukturen dieser Art nicht mit den gängigen Methoden ohne Zersetzung ionisierbar. Geeigneter zur Strukturaufklärung derartiger Verbindungen sind die Fluoreszenzspektroskopie und die Infrarot- bzw. *Raman*-Spektroskopie.<sup>[43b,45]</sup> Im Optimalfall können lösliche Graphen-Nanobänder auf Oberflächen aufgebracht werden und mittels Mikroskopietechniken wie Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskopie abgebildet werden, was eine sehr exakte Analyse der erhaltenen Strukturen ermöglicht.<sup>[48]</sup>

Um einen ersten Einblick in das Verhalten der hergestellten Polymere in der Scholl-Reaktion zu bekommen, wurde zunächst versucht das Poly(phenylen) **Poly-191c** in der oxidativen Cyclodehydrogenierung mit  $\text{FeCl}_3$  umzusetzen (Schema 70). Diese Reaktion ist aus der Arbeit von Müllen<sup>[45]</sup> bereits bekannt und das Oxidationsprodukt kann anhand der Literaturdaten charakterisiert werden. Das Graphen-Nanoband **GNR-191c** konnte in einer Ausbeute von 42% als schwarz-brauner Feststoff erhalten werden. Zur Charakterisierung wurde das Fluoreszenzspektrum von **GNR-191c** herangezogen, das gemäß der Literatur ein Maximum knapp unterhalb 600 nm aufweist (der exakte Wert ist nicht gegeben). Das mittels Fluoreszenzspektroskopie von **GNR-191c** erhaltene Photoemissionsspektrum (Abbildung 17)

stimmte gut mit den von *Müllen* veröffentlichten Daten überein. Das Oxidationsprodukt zeigte maximale Fluoreszenz bei  $\lambda = 595$  nm.



**Schema 70:** Oxidation des Poly(phenylen)s **Poly-191c** zum Graphen-Nanoband **GNR-191c** mittels  $\text{FeCl}_3$  nach *Müllen*,  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ .

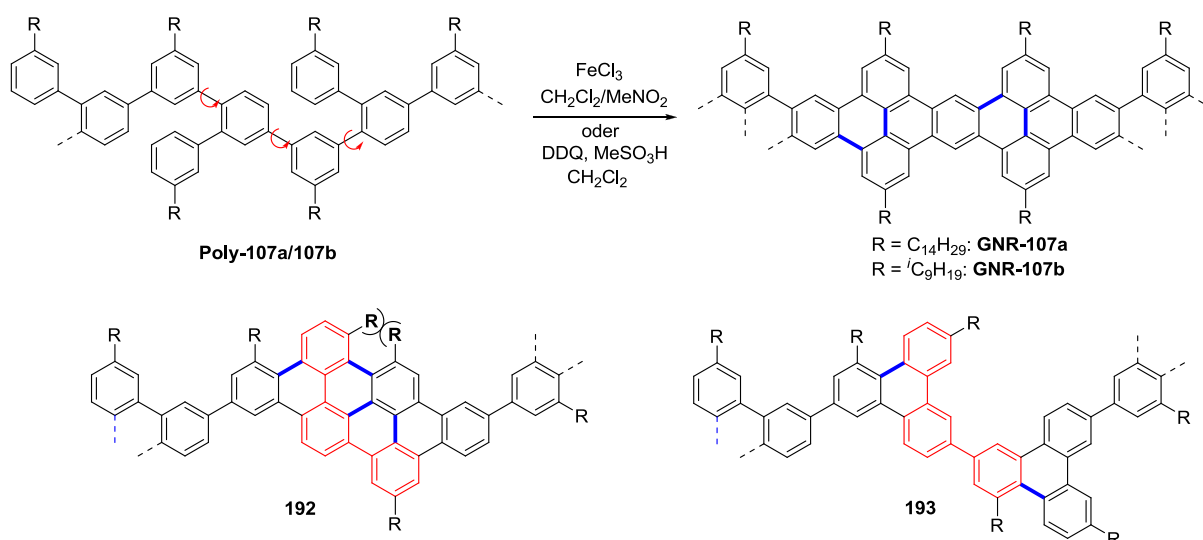


**Abbildung 17:** Fluoreszenzspektrum von **GNR-191c**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm. Das Spektrum zeigt ein Maximum bei  $\lambda = 595$  nm.

Es konnte demnach ein Produkt von deutlich erweiterter  $\pi$ -Konjugation aus **Poly-191c** erhalten werden, dessen Struktur basierend auf zuvor publizierten Daten der des Graphen-Nanobandes **GNR-191c** entspricht. Es wurde im Folgenden versucht diese Ergebnisse auf andere Poly(phenylene)s, die im Laufe dieser Arbeit hergestellt wurden zu übertragen. Dabei war die zentrale Fragestellung, ob sich aus diesen Materialien tatsächlich geordnete Bandstrukturen oder unregelmäßige Oxidationsprodukte ergeben, die aus Rotationen um C-C-Einfachbindungen resultieren. Es können zudem verschiedene Methoden verwendet werden,

um die oxidative Cyclodehydrogenierung der Polymervorläufer zu erwirken. Neben der Oxidation durch Eisen(III)-chlorid wurde als metallfreie Alternative die Oxidation durch DDQ und Methansulfonsäure angewendet, die insbesondere durch *Rathore* und Mitarbeiter eingehend untersucht wurde.<sup>[97]</sup>

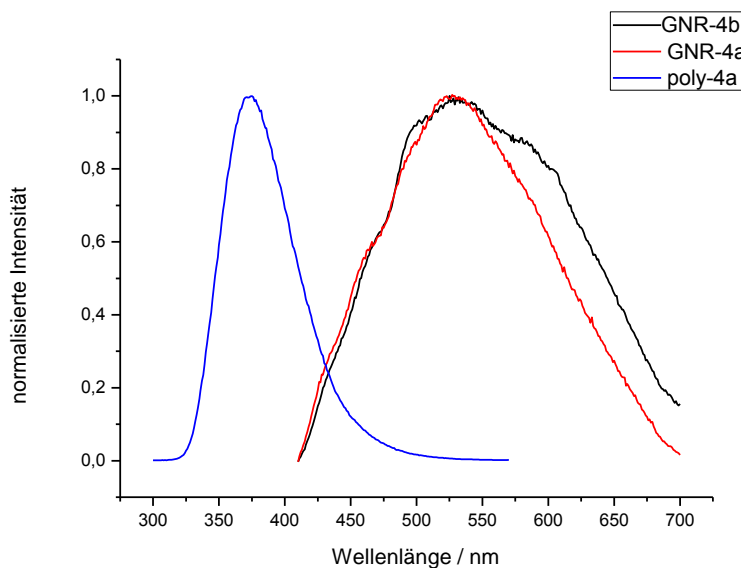
Beispielsweise wurde die Oxidation der Poly(phenylene) **Poly-107a** und **Poly-107b** durchgeführt, die sich nur in der Struktur der löslichkeitsvermittelnden Alkylreste unterscheiden (Schema 71). Dabei wurde die Umsetzung von **Poly-109a** mit DDQ/H<sup>+</sup> und die von **Poly-107b** mittels FeCl<sub>3</sub> unter den von *Müllen* beschriebenen Bedingungen durchgeführt.



**Schema 71:** Oxidation der Polymere **Poly-107a** bzw. **Poly-107b** zu den korrespondierenden Graphen-Nanobändern **GNR-107a** bzw. **GNR-107b** oder alternativ zu den Strukturen **192** und **193** mittels FeCl<sub>3</sub> oder DDQ/MeSO<sub>3</sub>H.

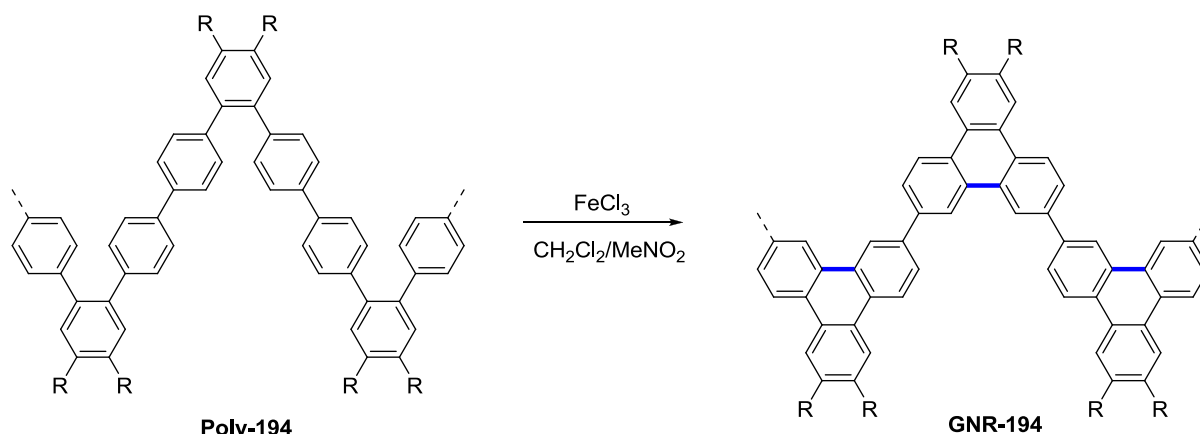
Es können sich in der Cyclodehydrogenierung zwei unterschiedliche Extrema von Strukturmotiven ausbilden. Erstens könnte eine selektive Cyclodehydrierung zu dem Graphen-Nanoband der Struktur **GNR-107a** bzw. **GNR-107b** führen. Zweitens würde eine ebenfalls selektive Cyclodehydrogenierung zu der polymeren Triphenylen-Struktur **193** führen, die allerdings keine durchkonjugierte Bandstruktur erzeugt. Darüber hinaus könnte eine Mischform **192** entstehen, bei der die einzelnen Untereinheiten des Polymers ungleich viele CH-Aktivierungen unter C-C-Bindungsknüpfung erfahren. Diese letzte Möglichkeit ist vermutlich unwahrscheinlicher, da die oxidative Cyclodehydrogenierung oftmals eine sehr selektive Reaktion ist. So beobachtete *Danz* beispielsweise die selektive *Scholl*-Reaktion eines Pentaphenylene-Vorläufers unter unterschiedlichen Bedingungen, wobei keine Regioisomere gebildet wurden.<sup>[98]</sup> Ebenso würden sich bei dieser Möglichkeit die löslichkeitsvermittelnden Reste in der Struktur **192** sehr nahe kommen, so dass eine sterische Hinderung diesen

Cyclisierungsmodus eventuell verhindert. Die Produkte der vermeintlichen Struktur **GNR-107a/107b** wurden mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht, die erhaltenen Photoemissionsspektren sind in Abbildung 18 gezeigt. Der Vergleich zum Fluoreszenzspektrum von **Poly-107a**, das eine schwachblaue Fluoreszenz mit einem Maximum bei  $\lambda = 374$  nm aufweist, zeigt, dass die Oxidationsprodukte eine ausgeprägte Fluoreszenz über weite Teile des sichtbaren Spektralbereichs besitzen. Die Maxima stimmen dabei mit  $\lambda = 529$  nm für **GNR-107a** bzw.  $\lambda = 525$  nm für **GNR-107b** recht gut überein.



**Abbildung 18:** Fluoreszenzspektren der Oxidationsprodukte **GNR-107a** bzw. **GNR-107b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  nm) im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum von **Poly-107a** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 290$  nm). Die Oxidation zu **GNR-107a** wurde mit  $\text{DDQ}/\text{H}^+$  und die zu **GNR-107b** mit  $\text{FeCl}_3$  erreicht.

Auch wenn dieses Experiment die exakte Struktur der Oxidationsprodukte nicht zu bestimmen vermag, so ist dies doch ein erster Beweis für eine deutliche Vergrößerung des konjugierten Systems der Oxidationsprodukte im Vergleich zum Poly(phenylen)-Vorläufer. Beide verwendeten Methoden der Oxidation lieferten weitestgehend identische Produkte, die neben den Fluoreszenzspektren auch in den Infrarotspektren übereinstimmten, so dass gefolgert werden kann, dass sich beide Methoden gut für die Oxidation der Polymere eignen und sich aus den Methoden keine gravierenden qualitativen Unterschiede ergeben. Mittels Infrarotspektroskopie wurde zudem beobachtet, dass eine Bande bei  $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ , die der CH-Streckschwingung aromatischer Protonen zuzuordnen ist, nach Oxidation deutlich schwächer ausgeprägt war.



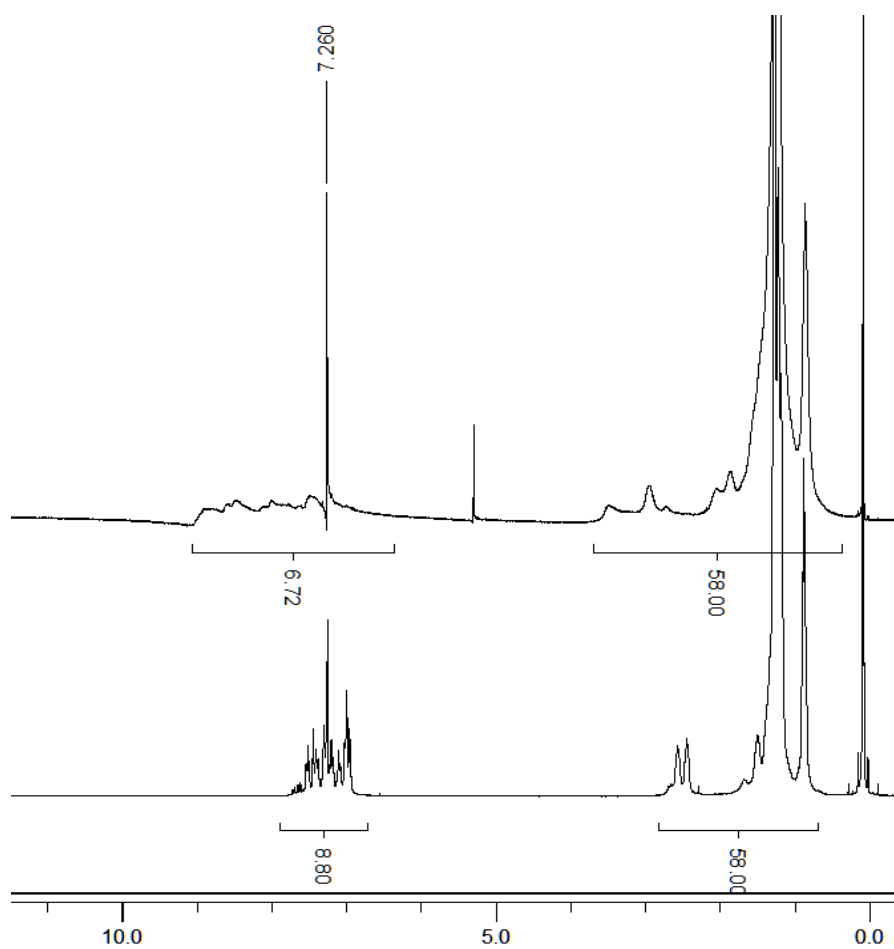
**Schema 72:** Synthese des Oxidationsproduktes **GNR-194** aus dem Polymervorläufer **Poly-194** nach Müllen.

Es ist zudem eine weiterer qualitativer Vergleich zu einem von Müllen veröffentlichten Oxidationsprodukt möglich. Analog der Synthese des Poly(phenylen)s **Poly-191c** wurde das um eine Phenyleneinheit erweiterte Produkt **Poly-194** erhalten. Dieses konnte durch Oxidation mit  $\text{FeCl}_3$  in das Produkt **GNR-194** überführt werden (Schema 71).

Dieses wurde auch als Graphenband bezeichnet, ist aber eigentlich ein aus Triphenylen-Einheiten aufgebautes Polymer, das keine durchgehende Konjugation entlang des polymeren Rückgrades aufweist. Entsprechend zeigte es im Vergleich zu **GNR-191c** eine blauverschobene Fluoreszenz mit einem Maximum bei  $\lambda \approx 460$  nm. Die Struktur von **GNR-194** gleicht der alternativ zu **GNR-107a/104b** gebildeten Struktur **193**, die ebenfalls ein Polymer von Triphenylen-Einheiten darstellt (vgl. Schema 71). Da die Fluoreszenz der Oxidationsprodukte **GNR-107a/107b** im Vergleich zu der von **GNR-194** jedoch deutlich rotverschoben ist, legt dies den Schluss nahe, dass in diesen Fällen ein Produkt mit deutlich ausgedehnterer Konjugation entstanden ist, was für eine Bildung des Graphen-Nanobandes spricht.

NMR-Spektren der Oxidationsprodukte **GNR-107a/107b** zeigen im Vergleich zu denen der Polymere eine extreme Verbreiterung der aromatischen als auch der aliphatischen Signale, was typisch für Teile eines ausgedehnten aromatischen Systems ist (Abbildung 19).<sup>[48,99]</sup>





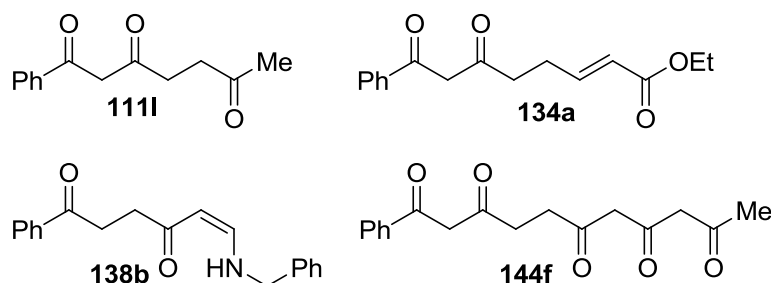
**Abbildung 19:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eines Oligomers von **Poly-107a** ( $M_n \approx 6.000$  Da, unten) und dem daraus erzeugten Oxidationsprodukt **GNR-107a** (oben), 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>. Die Oxidation erfolgte mittels DDQ/MeSO<sub>3</sub>H in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, dass es möglich ist aus Polymervorläufern, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, Verbindungen mit großen aromatischen Systemen zu erzeugen, und dass die *Scholl*-Reaktion unter den gewählten Bedingungen abläuft. Neben den beschriebenen Studien zur Oxidation von **Poly-191c** und **Poly-107a/b** wurden auch die Poly(phenylen)e **Poly-106a**, **Poly-106c** und **Poly-191c** mit den beschriebenen Methoden oxidiert. In diesem Zusammenhang wurden einige der erhaltenen Produkte zur BASF SE nach Basel geschickt, um mittels Rastertunnelmikroskopie hochaufgelöste Bilder der Oxidationsprodukte zu erhalten, diese Experimente verliefen jedoch ohne positive Resultate. Die erhaltenen Ergebnisse sind demnach als vorläufig zu betrachten und es müssen noch weitere Experimente durchgeführt werden, um die Struktur der erhaltenen Oxidationsprodukte aufzuklären.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Darstellung von Polycarbonylverbindungen

Die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion wurde eingesetzt, um regioselektiv 3,4-ungesättigte Cyclohexenone darzustellen, die anschließend mittels Ozonolyse zu 1,3,6-Tricarbonylverbindungen (**111l**) umgesetzt werden konnten. Darüber hinaus erlaubte die Erweiterung der Substrate um eine zusätzliche C-C-Doppelbindung die Synthese von Tetracarbonylverbindungen. 4,6-Dioxohexanalderivate wurden in *Wittig*-Olefinierungen in isolierbare Alkenderivate (**134a**) überführt und  $\beta$ -Ketoaldehyde konnten mittels Derivatisierung als vinyloge Amide (**138b**) charakterisiert werden.



**Abbildung 20:** Eine Auswahl der in dieser Arbeit vorgestellten Carbonylverbindungen.

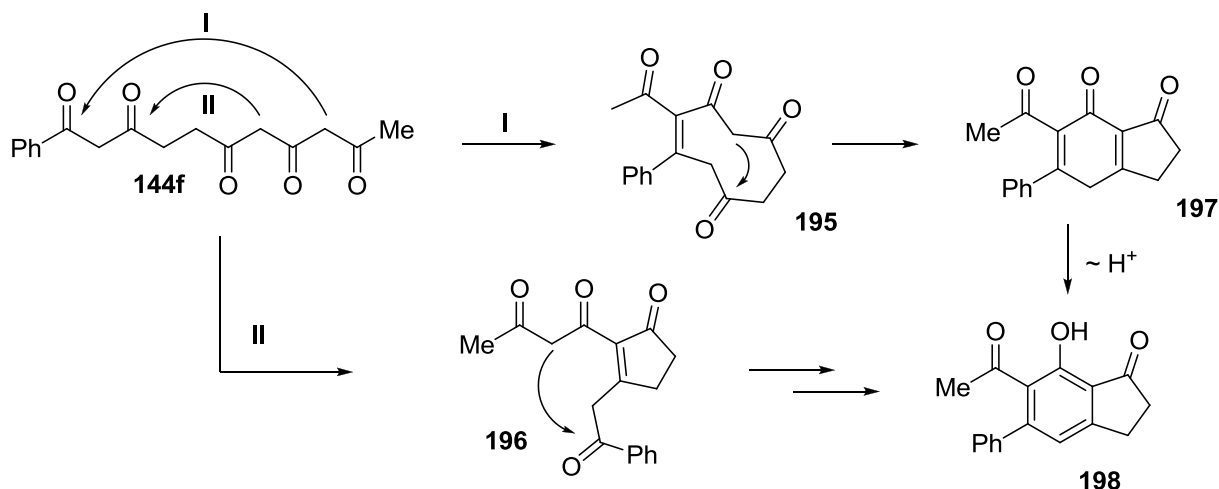
Durch Kombination der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion mit der 1,4-Hydrovinylierung in einem Eintopfverfahren konnten Substrate für die Darstellung einer Reihe von Pentacarboxylderivaten (**144f**) gewonnen werden. Der Ansatz erlaubt durch geringe Variationen des Startmaterials die gezielte Synthese von Polycarbonylverbindungen mit maßgeschneiderten Abständen der einzelnen Carbonylgruppen.

Der Fokus lag in dieser Arbeit in erster Linie auf der Darstellung, Isolierung und Charakterisierung der gewünschten Polycarbonylverbindungen, die insbesondere mit Hilfe der Komplexbildung durch Bortrifluoräthyletherat gelang, wodurch die Keto-Enol-Tautomerie der 1,3-Dicarbonyleinheiten unterbunden wurde. Auf diese Weise wurden weniger komplexe NMR-Spektren der Produkte erhalten.

Zukünftige Studien könnten zeigen, ob es möglich ist, die hier hergestellten Verbindungen in Kondensationsreaktionen gezielt zu Phenolen oder heterocyclischen Derivaten umzusetzen.

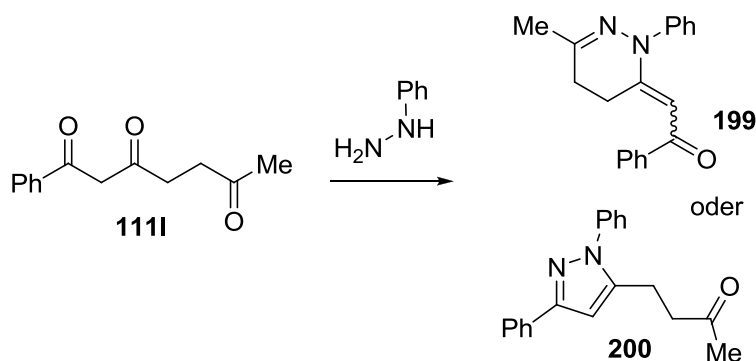
Beispielsweise könnte das Pentacarboxyl **144f** eine intramolekulare Cyclisierung zu dem hochsubstituierten Phenolderivat **198** eingehen. Dabei sind theoretisch zwei unterschiedliche

Reaktionspfade **I** und **II** möglich, die über die möglichen Intermediate **195** oder **196** und **197** zum Produkt **198** führen.



**Schema 73:** Mögliche intramolekulare Kondensationsmoden der Verbindung **144f** zum Phenolderivat **198**.

Hierbei muss durch geschickte Wahl der Reagenzien die gewünschte Cyclisierungskaskade eingeleitet werden, da mehrere Nebenreaktionen denkbar sind. Eventuell können hierbei, unter Berücksichtigung der vor kurzem von *Kersten* gewonnenen Erkenntnisse bezüglich derartiger Cyclisierungen, die richtigen Reaktionsbedingungen für die bevorzugte Bildung von Produkt **198** gefunden werden.



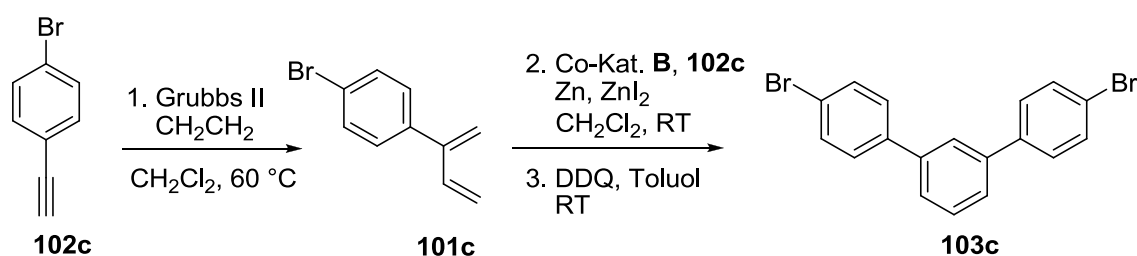
**Schema 74:** Mögliche Kondensationen zu Heterocyclen **199** und **200** ausgehend von Triketon **111I** und Phenylhydrazin.

Ebenso sind vielfältige Möglichkeiten der Bildung von Heterocyclen aus den beschriebenen Polycarbonylverbindungen denkbar. Die Kondensation des Triketons **111I** mit Phenylhydrazin liefert bei Kondensation der Carbonylgruppen in 4- und 6-Position den sechsgliedrigen Heterocyclen **199**, während die Kondensation der 1,3-Dicarbonyleinheit das Pyrazolderivat **200** bildet. In beiden Fällen muss zusätzlich noch die ebenfalls mögliche Bildung des Regioisomers berücksichtigt werden. Es wäre von Interesse herauszufinden, ob

derartige Transformationen durch exakte Anpassung der Reaktionsbedingungen selektiv möglich sind.

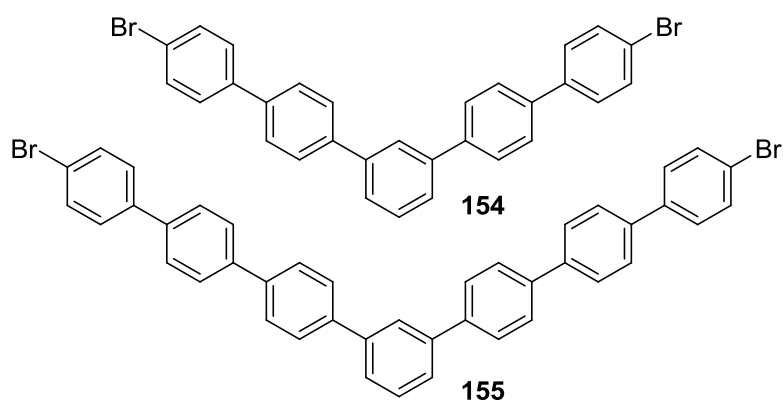
## 4.2 Darstellung von Ausgangsmaterialien für die Oberflächen-gestützte Synthese von Nanostrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit Hilfe der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion eine Bandbreite an Brom-substituierten *m*- und *p*-Terphenylderivaten aufgebaut werden. Davon konnte insbesondere DMTP (**103c**) sehr erfolgreich in der Oberflächen-gestützten Synthese von organischen und metallorganischen Nanostrukturen eingesetzt werden.



**Schema 75:** Darstellung von DMTP (**103c**) aus 4-Bromphenylacetylen.

3,3'',5,5''-Tetrabrom-*p*-terphenyl (**104d**) konnte mittels *Suzuki*-Kupplung aus einfach zugänglichen Startmaterialien aufgebaut werden und wurde in der Synthese von zweidimensionalen Netzwerken angewendet.

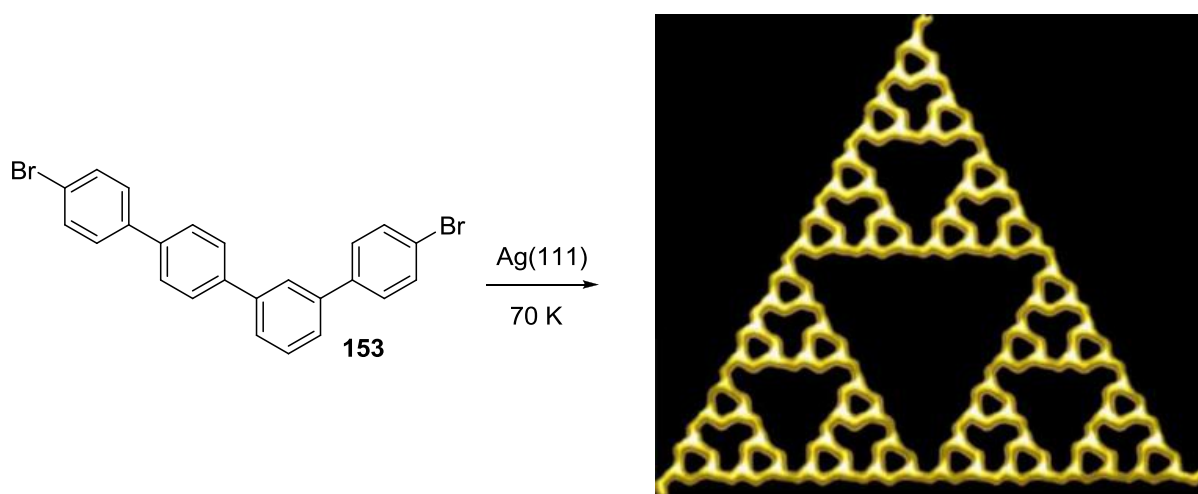


**Abbildung 21:** Höhere Homologe von DMTP.

Der erfolgreiche Einsatz von Iod-funktionalisierten Substraten in der Cobalt-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion ermöglichte in Kombination mit der *Suzuki*-Kreuzkupplung den

effizienten Zugang zu höheren Homologen von DMTP (**154**, **155**). Ausgehend von diesen Startmaterialien werden in Kürze neue Oberflächen-gestützt synthetisierte Materialien präsentiert werden können. So sind nach dem Vorbild von Hyperbenzol (**147**) aus den Quinque- und Septiphenylen **154** und **155** die Kohlenwasserstoff-Makrocyclen [30]- und [42]-Honeycomben herstellbar.

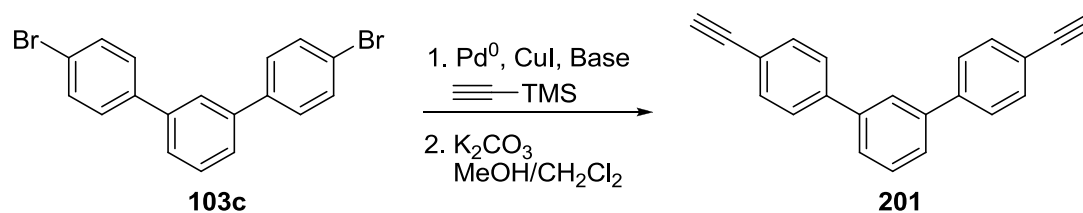
Auch das unsymmetrische Quaterphenyl **153** lieferte erstaunliche Ergebnisse in der Oberflächen gestützten Synthese von Nanostrukturen. So gelang es vor kurzem der Arbeitsgruppe *Gottfried* bei niedriger Temperatur molekulare Fraktale auf Grundlage von Halogenbrückenbindungen aus **153** zu erhalten.



**Schema 76:** Bildung von *Sierpinski*-Dreiecken aus 4,4'-Dibrom-1,1':3,1'':4'',1'''-quaterphenyl. STM-Aufnahme der Fraktalstruktur erhalten durch Abscheidung von **153** unterhalb von 77 K.<sup>[84]</sup>

Derartige Fraktalstrukturen können unter Umständen auch aus den hergestellten Cyano-substituierten Analoga **164** und **171** erhalten werden. In diesem Zusammenhang werden in der AG *Gottfried* bereits Experimente durchgeführt, die darauf abzielen auch bei höheren Temperaturen stabile Fraktale zu generieren, indem koordinative Bindungen an Metallatome wie z.B. Cobalt ausgenutzt werden.

Darüber hinaus sind in Zukunft noch weitere vergleichsweise leicht zugängliche Ausgangsmaterialien für Oberflächenreaktionen denkbar. So sind aus den bereits eingesetzten aromatischen Dibromiden mittels *Sonogashira*-Kupplung die entsprechenden Dialkine zugänglich, die in der Oberflächengestützten *Glaser*-Kupplung eingesetzt werden können.



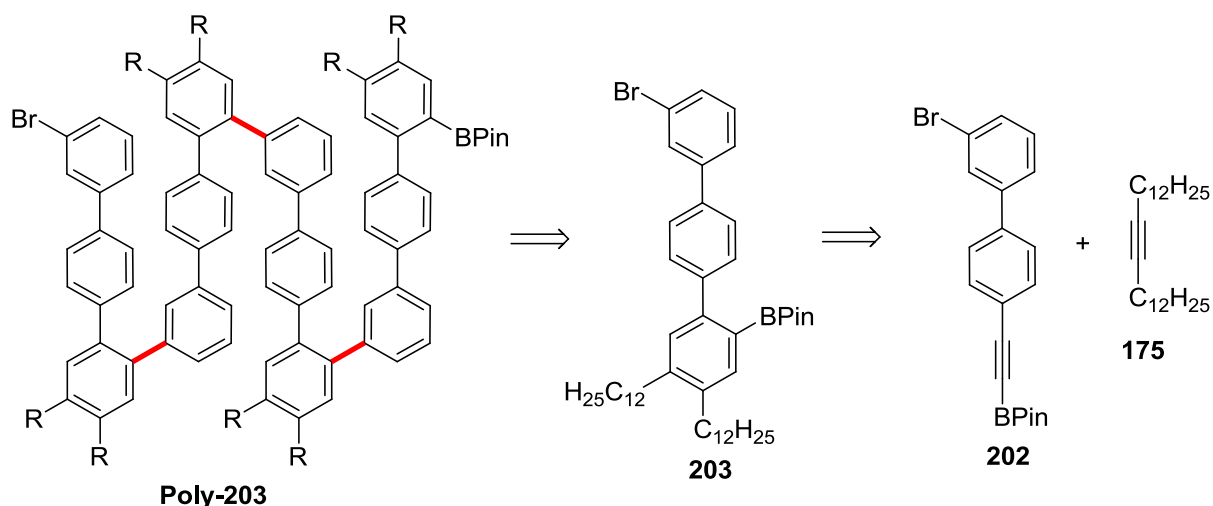
**Schema 77:** Darstellung des Dialkins **201** aus DMTP mittels Sonogashira-Kupplung.

### 4.3 Synthese bifunktionalisierter Bausteine und aromatischer Polymere

Die Cobalt-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion wurde als Schlüsselschritt zum Aufbau Brom- und Boronsäureester-funktionalisierter Aromaten eingesetzt, die erfolgreich mittels *Suzuki*-Polykondensation zu Poly(phenylen)en von teils außergewöhnlich hohem Molekulargewicht umgesetzt werden konnten. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass mit diesen Bausteinen erstmals komplexere Monomere für den Einsatz in der SPC vom A/B-Typ zur Verfügung stehen, die mit anderen synthetischen Methoden, wie z.B. iterativer Kreuzkupplungen, nur schwer darstellbar sind. Die ausgearbeitete Polymerisationsmethode eignete sich darüber hinaus auch für den Aufbau von *ortho*-Poly(phenylen)en, die über andere Methoden zumeist nur als Oligomere weniger Wiederholungseinheiten erhalten werden. Die erhaltenen Polymere besaßen aufgrund des Einbaus langer Alkylreste hervorragende Löslichkeit und konnten somit mittels Gel-Permeations-Chromatographie, NMR-, IR-, UV/Vis- und Photoemissionsspektroskopie als auch MALDI-TOF Massenspektrometrie charakterisiert werden.

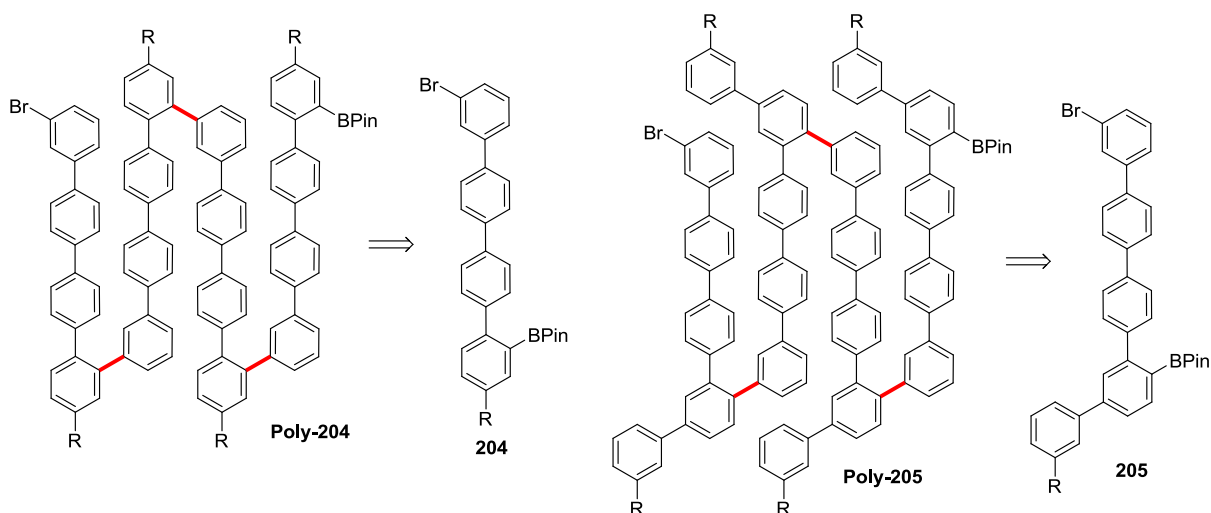
In Zukunft kann mit Hilfe der ausgearbeiteten Methoden eine große Bandbreite an Poly(phenylen)en erzeugt werden. Ebenso ist die Synthese von funktionalisierten Polymeren denkbar, da die verwendeten Methoden funktionelle Gruppen in der Peripherie der Substrate sehr gut tolerieren.

In Hinblick auf die Synthese möglicher Vorläuferpolymere für die oxidative Cyclodehydrogenierung sind noch viele Variationen von Strukturen vorstellbar, die einen Zugang zu Graphenbändern ermöglichen können. Beispielsweise wäre der Aufbau des Bausteins **203** aus dem Alkynylboronsäureester **202** und Hexacos-13-in (**175**) möglich.



**Schema 78:** Mögliche Darstellung des bifunktionalisierten Bausteins **203** aus dem Alkynylboronsäureester **202** und Hexacosin **175**.

Monomer **203** entspricht damit einer Erweiterung des in dieser Arbeit vorgestellten Bausteins **191b** um eine Phenyleneinheit. Eine Polymerisation von Monomer **203** unter den vorgestellten Bedingungen würde zu dem Poly(phenylen) **Poly-203** führen, das in einer oxidativen Cyclodehydrogenierung zu einem lateral erweiterten Graphen-Nanoband reagieren könnte. Insbesondere die *meta-ortho*-Verknüpfung der Monomere vermag eine Vielzahl interessanter Strukturen im Hinblick auf eine anschließende Oxidation der Polymere zu erzeugen. Ein Zugang zu den Monomeren **204** bzw. **205** würde die Synthese der Polymere **Poly-204** und **Poly-205** erlauben.



**Schema 79:** Mögliche Erzeugung der Poly(phenylen)e **Poly-204** und **Poly-205** aus den Monomeren **204** bzw. **205**.

Die Oxidative Cyclodehydrogenierung konnte im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen leider nur im Ansatz untersucht werden und stellt eine Vielzahl von Aufgaben für die nähere Zukunft. In erster Linie sollten die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Polymere zunächst systematisch auf ihr Verhalten in der *Scholl*-Reaktion untersucht werden, und es müssen eindeutige Wege der Charakterisierung der erhaltenen Oxidationsprodukte, vornehmlich mittels IR-, Raman- und Fluoreszenz-Spektroskopie aber insbesondere auch mittels bildgebender Verfahren wie der Rastertunnelmikroskopie erarbeitet werden. In Zusammenhang mit der Abbildung der erhaltenen Oxidationsprodukte sind bereits Experimente in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Gottfried* in Planung, die große Expertise auf dem Gebiet der Rastertunnelmikroskopie besitzt. Die erhaltenen Erkenntnisse sollten dann insbesondere auf die Synthese lateral erweiterter Graphen-Nanobänder, wie den hier gezeigten Beispielen, angewendet werden, die in Hinblick auf die Herstellung Kohlenstoff-basierter Nanoelektronik von besonderem Interesse sind.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel

Alle verwendeten Edukte wurden, wenn nicht anders beschrieben, den Beständen der Arbeitsgruppe entnommen bzw. von den Firmen *Sigma Aldrich*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Strem*, *TCI* oder *ABCR* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Lösungsmittel für luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden nach Standardverfahren getrocknet<sup>[100]</sup> (THF und Et<sub>2</sub>O über Na/Benzophenon; Dichlormethan über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und Acetonitril über CaH<sub>2</sub>), THF für Suzuki-Polykondensationen wurde zusätzlich über K/Benzophenon destilliert. DMSO und DMF wurden trocken über Molekularsieb von *Acros* bezogen.

Alle Reaktionen mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden nach *Schlenk*-Technik in im Vakuum ausgeheizten Gefäßen unter Argon als Inertgas durchgeführt. Es wurde eine Wechselhahnanlage mit einer Drehschiebervakuumpumpe (*Vacuubrand*, Typ RZ 2.5, Enddruck ca.  $1.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) verwendet.

Ozonolysen wurden mit einem *Sander Labor Ozonisorator* oder eines *Innotec Ozon-Generator OGKO-10G* durchgeführt. Die erzeugte O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-Mischung wurde vor Einleiten in die Reaktionsmischung über eine mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> gepackte Säule geleitet.

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>11</sup>B-, <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel an einem der folgenden Geräte der Firma *Bruker* aufgenommen: DPX250, AV-300, DRX-400, DRX-500, AV-600.

Die Messungen am DPX250 und AV-300 wurden im Automationsbetrieb durchgeführt, Messungen an den anderen Geräten erfolgten per Handbetrieb durch das Personal der NMR-Abteilung, Herrn G. Häde und Frau C. Mischke. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard angegeben und die Kopplung wird durch die Kopplungskonstante  $J$  in Hz angegeben. Die gemessenen Spektren wurden auf das Signal von Chloroform  $\delta(^1\text{H}) = 7.26$  ppm bzw.  $\delta(^{13}\text{C}) = 77.0$  ppm oder Dichlormethan  $\delta(^1\text{H}) = 5.30$  ppm bzw.  $\delta(^{13}\text{C}) = 53.6$  ppm kalibriert, <sup>11</sup>B-NMR-Spektren auf den externen Standard BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. Die Multiplizitäten der Signale werden durch die folgenden Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sep = Septett, non = Nonett, m = Multiplett. Breite Signale ohne erkennbare Aufspaltung sind mit br gekennzeichnet.

**GC/MS-Spektren** wurden mit einer *Agilent 6890 GC*-Apperatur mit einem nachgeschalteten *Hewlett Packard 5973 Mass Selective Detector* gemessen. Die Ionisation erfolgte per Elektronenstoßionisation (EI) bei 70 eV. Die Ionenmassen sind in u, die Intensitäten der Massenfragmente  $m/z$  in % bezogen auf das intensivste Signal angegeben.

Die Ionisation im Laufe der Messung **hochaufgelöster Massenspektren (HRMS)** erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Energie von 70 eV, Elektrospray-Ionisation (ESI) oder Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI). Die HRMS (EI)-Spektren wurden auf einem *Finnigan MAT 95S* Massenspektrometer, die HRMS (ESI)-Spektren und HRMS (APCI)-Spektren auf einem *Thermo Scientific LTQ-FT* aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen  $m/z$  sind in u angegeben.

**MALDI-TOF Massenspektrometrie** wurde an einem *Bruker Daltonics Ultraflex MALDI-TOF/TOF* Massenspektrometer im linearen Modus durchgeführt. Als Matrix diente eine Mischung von 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und Ag(OAc) als Ionisierungsreagenz. Proben wurden lösungsmittelfrei als Verreibung in einem Achatmörser vorbereitet.

**Infrarot-Spektren (IR)** wurden an einem *ALPHA-P FT-IR-Spektrometer* der Firma *Bruker* oder einem *Nicolet Magna IR 750 Spektrometer* gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

**UV/Vis-Spektroskopie** wurde an einem *Shimadzu UV-1650PC spectrophotometer* und **Fluoreszenzspektroskopie** an einem *Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer* mit Dichlormethan als Lösungsmittel gemessen.

Für die **Dünnschichtchromatographie (DC)** wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator F254 der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion der Fluoreszenzauslöschung erfolgte mit einer UV-Lampe ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

**Flashchromatographie (FC)** wurde an Kieselgel 60 M (Korngröße 40-63  $\mu\text{m}$ , 230-400 mesh ASTM) der Firma *Macherey-Nagel* als stationäre Phase durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden zuvor am Rotationsverdampfer destilliert.

Relative Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels **Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)** an einem *Varian* GPC-System bestimmt, bestehend aus einem *290-LC pump injection module*, einer *390 multi detector suite*, einer *PSS SDV* Vorsäule (8 x 50 mm) und einer *PSS SDV analytical linear xl* Trennsäule (8 x 300 mm). Kalibriert wurde anhand von linearen Polystyrol Standards (Molekulargewichtsbereich: 580 Da – 1.29 MDa). Messungen wurden bei 35 °C mit THF als Eluent und einer Flussrate von 1.0 mL/min durchgeführt.

## 5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Cobalt-katalysierte Diels-Alder-Reaktion (AAV 1)

In einem druckstabilen Reaktionsrohr wurden  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (**A**) oder  $\text{Co}(\text{pyimin-Mes})\text{Br}_2$  (**B**) (5-10 mol%), Zn und  $\text{ZnI}_2$  (jeweils 10-20 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Darauf wurde zuerst die Dien- (1.25-1.5 eq) und danach die Alkin-Komponente (1.0 eq) hinzugefügt und für 15-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Reaktionskontrolle mittels GC/MS zeigte den vollständigen Umsatz der Reaktion an. Zur Darstellung Brom-substituierter Aromaten wurde analog AAV 4 mit DDQ oxidiert und aufgearbeitet. Für die Darstellung  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigter Cyclohexenone wurde das Reaktionsgemisch mit THF (8-10 mL) aufgenommen und mit 200 mg Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Es wurden 3 mL einer gesättigten Lösung von KF in  $\text{H}_2\text{O}$ , die mit 1 M HOAc auf pH = 7 eingestellt wurde, hinzugefügt und bei RT für 1-2 h kräftig gerührt. Nachdem DC-Kontrolle vollständigen Umsatz anzeigte, wurden die Phasen getrennt und die organische Phase wurde in Diethylether (50 mL) aufgenommen, mit Wasser (20 mL) gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen wurden dreimal mit Diethylether (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Nach Entfernen des LM am Rotationsverdampfer wurde der ölige Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Für die Durchführung von *Diels-Alder*/Hydrovinylierungssequenzen wurde diese Vorschrift dahingehend geändert, dass nach vollständiger Cycloaddition zunächst die Hydrovinylierung durch Zugabe von  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$ , Zn,  $\text{ZnI}_2$  und eines 1,3-Diens vollzogen wurde. Anschließend wurde nach vollständigem Umsatz (GC/MS-Kontrolle) wie oben beschrieben aufgearbeitet.

### 5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Ozonolyse $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigter Cyclohexenone (AAV 2)

Das Cyclohexenon wurde im angegebenen Lösungsmittel gelöst und die Lösung wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Mittels eines Gaseinleitungsrohrs wurde unter Rühren ein Gemisch von Sauerstoff und Ozon durch die Reaktionslösung geleitet, bis sich durch Blaufärbung der Lösung das Ende der Reaktion anzeigte. Überschüssiges Ozon wurde mit reinem Sauerstoffstrom ausgetrieben. Das Reduktionsmittel wurde unter Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  zugegeben, die Mischung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und für 1-24 h

weiter gerührt. Anschließend wurde das Produkt mittels Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel isoliert oder die Reaktionslösung wurde wie in den einzelnen Versuchen beschrieben weiter behandelt.

### **5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Diazotierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen (AAV 3)**

Die Carbonylverbindung wurde in Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden Triethylamin und Tosyl- bzw. 4-Nitrophenylsulfonylazid zu der Lösung gegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

### **5.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese substituierter Benzole mittels Enin-Metathese/Diels-Alder/Oxidation-Sequenzen (AAV 4)**

Ein Alkin (1.1-1.6 eq) und Grubbs Katalysator der zweiten Generation (1.5-3.0 mol%) wurden in einem trockenen Autoklavengefäß vorgelegt und in Dichlormethan gelöst (0.5-1.0 M). Der Autoklav wurde mit Ethen bei einem Druck von 8 bar befüllt und die Reaktionsmischung wurde unter Rühren für 30 min bis 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS-Analyse überprüft. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionslösung in ein Schlenkrohr überführt, das eine Katalysatormischung bestehend aus dem Cobalt-Präkatalysator (10-15 mol%), Zinkstaub (20-30 mol%) und wasserfreiem Zinkiodid (20-30 mol%) enthielt. Im Fall von Co(dppe)Br<sub>2</sub> wurde die Lösung des 1,3-Diens zuvor für 5-10 min mit Argon gespült um überschüssiges Ethen auszutreiben, da dieser Katalysator auch die 1,4-Hydrovinylierung von 1,3-Butadienen katalysiert. Ein weiteres Alkin (1.0 eq) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, es wurde mit etwa dem gleichen Volumen an Dichlormethan verdünnt und für 1-3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde über wenig Kieselgel filtriert (Pentan:Diethylether = 10:1, 250 mL) und das Lösungsmittel entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Toluol aufgenommen (0.2 M), auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) (1.2-2.0 eq) in Toluol wurde tropfenweise zugegeben und es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über deaktiviertes Kieselgel filtriert (Pentan:Diethylether = 10:1, 250 mL) und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels Chromatographie an Kieselgel gereinigt.

### 5.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Kupplung (AAV 5)

In einem Schlenkkolben wurden  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (1-2 mol%) bzw.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1-2 mol%) und  $\text{PPh}_3$  zusammen mit  $\text{CuI}$  (1-2 mol%) in einer Aminbase ( $\text{NEt}_3$  oder  $\text{HN}^i\text{Pr}_2$ ) und THF gelöst. Anschließend wurde mit einem Aryliodid (1.0 eq) und einem Alkin (1.0 eq) versetzt. Falls die Mischung aufgrund des ausgefallenen Feststoffes erstarrte, wurde mit weiterem THF verdünnt, sodass Rühren stets möglich war. Nach vollständiger Reaktion (GC/MS-Kontrolle) wurde die Mischung filtriert, vom Lösungsmittel befreit, und der ölige Rückstand in Pentan (150 mL) aufgenommen. Es wurde mit 1 M HCl und Wasser und ges. wässr. NaCl-Lösung (je 70 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden einmal mit Pentan (50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und es wurde über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert (Pentan). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die Produkte in hoher Reinheit erhalten, eine zusätzliche chromatographische Reinigung war zumeist nicht notwendig.

### 5.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrierung von Alkinen (AAV 6)

In einem Autoklavengefäß wurde ein Alkin in Toluol gelöst und es wurde mit Methanol bis zur Begrenzungsmarke aufgefüllt.  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1-3 mol%) wurde hinzugefügt und der Autoklav wurde verschlossen. Es wurde einmal mit Wasserstoff gespült und anschließend bei einem Druck von 8 bar mit Wasserstoff befüllt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei so oft Wasserstoff nachgefüllt wurde, bis sich ein konstanter Druck einstellte und kein Wasserstoff mehr verbraucht wurde. Die Mischung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (Pentan), das Lösungsmittel entfernt und am Vakuum getrocknet. Das entsprechende Alkan wurde in hoher Reinheit erhalten eine zusätzliche chromatographische Reinigung war nicht notwendig.

Alternativ konnte die Reaktion auch in einem Schlenkkolben mit Wasserstoffballon durchgeführt werden.

### 5.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Alkynylboronsäureestern (AAV 7)

Das Alkin (1.0 eq) wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt, *n*-Butyllithium (2.5 M in Pentan, 1.0-1.5 eq) tropfenweise zugegeben und 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.0-1.4 eq) wurde, in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, schnell in einer Portion zugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung in den meisten

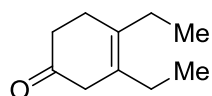
Fällen erstarrte. Es wurde HCl in Et<sub>2</sub>O, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> oder MeSO<sub>3</sub>H in Et<sub>2</sub>O (1.0 eq bzgl. <sup>n</sup>BuLi) zugegeben und nach vollständiger Zugabe noch 15 min bei 0 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem gleichen Volumen an Pentan verdünnt und unter Argonatmosphäre über Celite filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer vom LM befreit und der ölige Rückstand am Vakuum getrocknet. Die Reinheit der Produkte wurde mittels NMR-Analyse überprüft. Sie wurden ohne weitere Aufreinigung in der *Diels-Alder*-Reaktion eingesetzt.

### 5.2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *Suzuki*-Polykondensation (AAV 8)

In einem Schlenkrohr wurden Kaliumphosphat Monohydrat (6.3 eq) und Bis(tri-tert-butylphosphin)palladium(0) (5 mol%) in THF (1 mL) suspendiert. Das Schlenkrohr wurde mit einem Septum verschlossen und die Mischung unter Rühren bei 70 °C in einem Ölbad für 30 min erhitzt. Eine Lösung des bifunktionalisierten Monomers in THF (3 mL) wurde schnell in einer Portion mittels einer Spritze zugegeben und die Spritze wurde mit THF (1 mL) gespült, das ebenfalls zur Mischung hinzugefügt wurde. Es wurde für 3 d bei 70 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Dichlormethan (30 mL) und 2 M HCl (15 mL) wurden hinzugegeben und die Mischung wurde kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan extrahiert (20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 M KOH-Lösung (20 mL) versetzt und Kaliumcyanid (100 mg) wurde hinzugefügt. Die Mischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser und einmal mit ges. wässr. NaCl-Lösung (je 30 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde auf 1-2 mL eingeeengt und das Polymer aus Aceton (40 mL) ausgefällt. Das Produkt wurde über Celite abfiltriert, mit Aceton gewaschen und in Dichlormethan aufgenommen. Entfernen des Lösungsmittel und Trocknen am Vakuum ergab die beschriebenen Rohpolymere.

### 5.3 Reaktionen zur Darstellung von $\beta,\gamma$ -ungesättigten Cyclohexenonen

#### 5.3.1 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (**7a**)



a) Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und 3-Hexin (164 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (62 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (**7a**) (203 mg, 1.3 mmol, 67%) als farbloses Öl.

b) Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und 3-Hexin (164 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $\text{Co}(\text{pyimin-Mes})\text{Br}_2$  (44 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (**7a**) (230 mg, 1.3 mmol, 76%) als farbloses Öl.

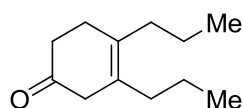
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.78 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42-2.34 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.08 (q,  $J$  = 7.6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.02 (q,  $J$  = 7.6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 211.7, 132.3, 128.9, 43.0, 38.9, 28.9, 25.40, 25.36, 13.0, 12.8.

**IR** (Film): 2966, 2933, 2873, 1721, 1459, 1403, 1375, 1361, 1296, 1244, 1218, 1190, 515.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [ $\text{M}$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ : 152.1201; gefunden: 152.1202.

#### 5.3.2 3,4-Dipropylcyclohex-3-en-1-on (**7b**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und 4-Octin (220 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (62 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (245 mg, 1.3 mmol, 68%) (**7b**) als farbloses Öl.



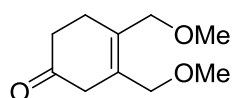
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.79 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43-2.33 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.09-1.98 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 212.0, 131.7, 128.1, 43.6, 38.9, 34.6, 34.5, 29.3, 21.4, 21.2, 14.0, 13.9.

**IR** (Film): 2960, 2932, 2871, 1720, 1465, 1403, 1378, 1362, 1263, 1214, 1186, 515.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ : 180.1514; gefunden: 180.1515.

### 5.3.3 3,4-Bis(methoxymethyl)cyclohex-3-en-1-on (**7c**)



a) Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und 1,4-Dimethoxy-2-butan (228 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (123 mg, 0.2 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (128 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3,4-Bis(methoxymethyl)cyclohex-3-en-1-on (**7c**) (223 mg, 1.3 mmol, 61%) als farbloses Öl.

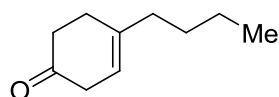
b) Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (720 mg, 5.1 mmol, 1.25 eq) und 1,4-Dimethoxy-2-butan (556 mg, 4.0 mmol, 1.0 eq) mit  $\text{Co}(\text{pyimin-Mes})\text{Br}_2$  (88 mg, 0.2 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 10 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (128 mg, 0.4 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3,4-Bis(methoxymethyl)cyclohex-3-en-1-on (**7c**) (603 mg, 1.3 mmol, 82%) als leicht gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.00 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.95 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.30 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.29 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.58-2.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.47-2.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.0, 133.2, 130.3, 70.7, 70.7, 58.04, 58.00, 41.8, 38.3, 27.5.

**IR** (Film): 2979, 2927, 2819, 1718, 1449, 1384, 1355, 1296, 1193, 1082, 952, 929, 908.

**HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ : 207.0992; gefunden: 207.0995.

**5.3.4 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (7d)**

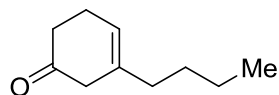
Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (710 mg, 5.0 mmol, 1.0 eq) und Hex-1-in (492 mg, 6.0 mmol, 1.2 eq) mit  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (154 mg, 0.25 mmol, 5 mol%), Tetrabutylammoniumborhydrid (64 mg, 0.25 mmol, 5 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (160 mg, 0.5 mmol, 10 mol%) in 5 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (**7d**) (458 mg, 3.01 mmol, 60%) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.41 (tt,  $J$  = 3.6, 1.2 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 2.82 (dt,  $J$  = 3.5, 1.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49-2.34 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.11-1.93 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44-1.22 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 211.0, 138.9, 117.5, 39.6, 38.6, 36.7, 29.7, 28.5, 22.3, 13.9.

**IR** (Film): 2957, 2929, 2872, 1719, 1466, 1443, 1405, 1379, 1340, 1190, 1019, 973.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ : 152.1201; gefunden: 152.1213.

**5.3.5 3-Butylcyclohex-3-en-1-on (108d)**

Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (284 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) und Hex-1-in (246 mg, 3.0 mmol, 1.5 eq) mit  $\text{Co}(\text{pyimin-Mes})\text{Br}_2$  (44 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.1 mmol, 10 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (64 mg, 0.1 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte ein Gemisch von 3-Butylcyclohex-3-en-1-on (**108d**) und 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (**7d**) (**108d**:**7d** = 3.5:1, 130 mg, 0.86 mmol, 43%) als farbloses Öl.

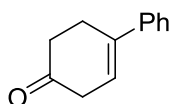
$p : m$  = 1:3.5, bestimmt mittels Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei  $\delta$  = 5.60-5.59 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ,  $m$ ), 5.41 (tt,  $J$  = 3.6, 1.2 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ,  $p$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.60-5.59 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 2.78 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.50-2.38 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.04-1.95 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.22 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.9, 136.3, 120.3, 42.9, 38.5, 36.3, 29.4, 24.9, 22.2, 13.9.

**IR** (Film): 2957, 2927, 2859, 1715, 1458, 1402, 1344, 1289, 1193, 884, 755, 500.

**HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONa}$ : 175.1093; gefunden: 175.1095.

**5.3.6 4-Phenylcyclohex-3-en-1-on (7e)**

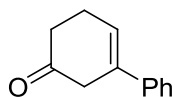
Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (852 mg, 6.0 mmol, 1.2 eq) und Phenylacetylen (510 mg, 5.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (154 mg, 0.25 mmol, 5 mol%), Tetrabutylammoniumborhydrid (64 mg, 0.25 mmol, 5 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (160 mg, 0.5 mmol, 10 mol%) in 5 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**7e**) (713 mg, 4.15 mmol, 83%) als gelben kristallinen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.42-7.25 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 6.10 (tt, *J* = 3.9, 1.2 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.07 (dt, *J* = 3.8, 1.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.91 (td, *J* = 6.9, 1.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 209.9, 140.7, 137.8, 128.4, 127.4, 125.2, 120.9, 39.9, 38.7, 27.9.

**IR** (KBr): 3036, 2929, 1716, 1493, 1443, 1414, 1394, 1340, 1237, 1197, 985, 756, 696, 473, 444.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O: 172.0888; gefunden: 172.0898.

**5.3.7 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (108e)**

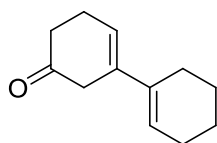
Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (568 mg, 4.0 mmol, 1.0 eq) und Phenylacetylen (612 mg, 6.0 mmol, 1.5 eq) mit Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (88 mg, 0.2 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (128 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) in 4 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**108e**) (449 mg, 2.61 mmol, 65%) als gelben Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40-7.25 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 6.34 (tt, *J* = 4.2, 1.9 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.28 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.70-2.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.58-2.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 209.9, 139.7, 134.9, 128.5, 127.5, 125.0, 123.5, 41.9, 37.9, 25.2.

**IR** (KBr): 3053, 2911, 1703, 1493, 1444, 1398, 1335, 1247, 1195, 1069, 886, 747, 692, 421, 411.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O: 172.0888; gefunden: 172.0901.

**5.3.8 3-(Cyclohex-1-enyl)cyclohex-3-en-1-on (108f)**

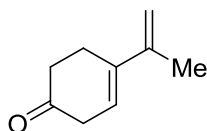
Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (426 mg, 3.0 mmol, 1.5 eq) und 1-Ethynylcyclohex-1-en (212 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3-(Cyclohex-1-enyl)cyclohex-3-en-1-on (**108f**) (186 mg, 1.06 mmol, 53%) als farblosen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.94 (t, *J* = 3.9 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.71 (t, *J* = 3.8 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.04 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.56-2.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.23-2.14 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 210.9, 135.5, 135.0, 123.5, 120.0, 40.6, 38.4, 25.8, 25.6, 25.2, 22.9, 22.3.

**IR** (KBr): 2925, 1711, 1426, 1406, 1345, 1284, 1242, 1188, 923, 792, 518, 413.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O: 176.1201; gefunden: 176.1195.

**5.3.9 4-(Prop-2-enyl)cyclohex-3-en-1-on (7g)**

Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (400 mg, 2.8 mmol, 1.62 eq) und (115 mg, 1.74 mmol, 1.0 eq) 2-Methylbut-1-en-3-in mit (62 mg, 0.1 mmol, 6 mol%) Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.1 mmol, 6 mol%), Tetrabutylammoniumborhydrid (24 mg, 0.09 mmol, 5 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 11 mol%) in 2 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-(Prop-2-enyl)cyclohex-3-en-1-on (**7g**) (224 mg, 1.65 mmol, 95%) als gelbes Öl.

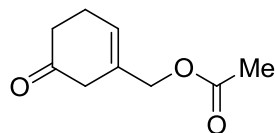
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.87 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.03 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.97 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.00 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.53 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 210.3, 142.1, 137.6, 120.8, 111.9, 39.8, 38.5, 25.8, 20.7.

**IR** (Film): 3093, 2970, 2858, 1724, 1609, 1443, 1399, 1341, 1269, 1195, 890, 819, 412.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_9H_{12}O$ : 136.0888; gefunden: 136.0893.

### 5.3.10 Essigsäure(5-oxocyclohex-1-enyl)methylester (**108h**)

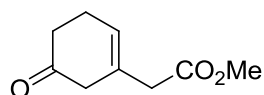


Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und Essigsäurepropargylester (196 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $Co(pyimin-Mes)Br_2$  (44 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und  $ZnI_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte Essigsäure(5-oxocyclohex-1-enyl)methylester (**108h**) (81 mg, 0.48 mmol, 24%) als gelbes Öl. Das Produkt enthielt eine Verunreinigung (ca. 5%), die nicht mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte.

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.95 (s, 1H,  $H_{olef}$ ), 4.50 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.86 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.57-2.41 (s, 4H,  $CH_2$ ), 2.06 (s, 3H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 208.9, 170.6, 131.2, 125.7, 67.0, 40.5, 38.0, 24.7, 20.8.

### 5.3.11 2-(5-Oxocyclohex-1-enyl)essigsäuremethylester (**108i**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (994 mg, 7.0 mmol, 1.4 eq) und 3-Butinsäuremethylester (575 mg, 5.0 mmol, 1.0 eq) mit  $Co(pyimin-Mes)Br_2$  (330 mg, 0.75 mmol, 15 mol%), Zn-Pulver (100 mg, 1.5 mmol, 30 mol%) und  $ZnI_2$  (480 mg, 1.5 mmol, 30 mol%) in 5 mL Dichlormethan 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 2-(5-Oxocyclohex-1-enyl)essigsäuremethylester (**108i**) (352 mg, 2.09 mmol, 42%) als gelbes Öl.

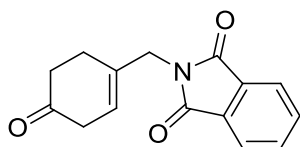
**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.78 (s, 1H,  $H_{olef}$ ), 3.68 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.05 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.91 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.46 (s, 4H,  $CH_2$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 209.3, 171.3, 129.2, 125.5, 51.9, 42.9, 41.9, 37.9, 24.8.

**IR** (KBr): 2954, 2851, 1712, 1436, 1342, 1258, 1195, 1161, 1062, 1007, 970, 889, 846, 754, 705, 498.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_9H_{12}O_3$ : 168.0786; gefunden: 168.0785.

### 5.3.12 2-((4-Oxocyclohex-1-enyl)methyl)isoindolin-1,3-dion (**7j**)

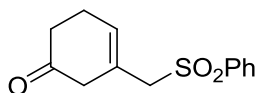


Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und *N*-Propargylphthalimid (370 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $Co(dppe)Br_2$  (62 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und  $ZnI_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 2-((4-Oxocyclohex-1-enyl)methyl)isoindolin-1,3-dion (**7j**) (164 mg, 0.64 mmol, 32%) als farblosen Feststoff. Das Produkt enthielt eine Verunreinigung (ca. 5%), die nicht mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte.

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.89-7.76 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.73-7.64 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 5.63 (t,  $J$  = 3.5 Hz, 1H,  $H_{olef}$ ), 4.24 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 2H,  $CH_2$ ), 2.81 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 2H,  $CH_2$ ), 2.49-2.40 (m, 4H,  $CH_2$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 209.1, 167.9, 134.0, 132.8, 131.8, 123.3, 121.1, 42.3, 39.0, 37.9, 26.7.

### 5.3.13 3-(Phenylsulfonylmethyl)cyclohex-3-en-1-on (**108k**)

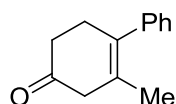


Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und Phenylpropargylsulfon (360 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $Co(pyimin-Mes)Br_2$  (44 mg, 0.1 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und  $ZnI_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) in 2 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3-(Phenylsulfonylmethyl)cyclohex-3-en-1-on (**108k**) (261 mg, 1.04 mmol, 52%) als farblosen Feststoff. Das Produkt enthielt eine Verunreinigung (ca. 10%), die nicht mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.86-7.79 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.66-7.60 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.56-7.48 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 5.64 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.77 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 207.8, 138.1, 133.8, 132.1, 129.1, 128.1, 124.3, 63.1, 42.9, 37.3, 24.8.

#### 5.3.14 3-Methyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7I**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und 1-Phenylprop-1-in (116 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte ein Gemisch von 3-Methyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7I**) und 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (**7I**:**108I** = 5.5:1, 172 mg, 0.92 mmol, 92%) als farbloses Öl.

$p : m = 5.5:1$ , bestimmt mittels Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta$  = 2.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, *p*), 3.13 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, *m*).

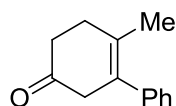
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38-7.32 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.28-7.23 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.18-7.13 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.76-2.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.62-2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.5 (C=O), 142.1 (C<sub>q,Ar</sub>), 132.7 (C<sub>q,olef</sub>), 128.2 (C<sub>Ar</sub>), 128.2 (C<sub>Ar</sub>), 126.9 (C<sub>q,olef</sub>), 126.6 (C<sub>Ar</sub>), 45.5 (CH<sub>2</sub>), 39.2 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 20.2 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (Film): 2909, 2852, 1714, 1492, 1443, 1399, 1357, 1251, 1187, 759, 700, 484.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O: 187.1117; gefunden: 187.1119.

#### 5.3.15 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (852 mg, 6.0 mmol, 1.20 eq) und 1-Phenylprop-1-in (580 mg, 5.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (110 mg, 0.25 mmol, 5 mol%), Zn-Pulver (33 mg, 0.5 mmol, 10 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (160 mg, 0.5 mmol, 10 mol%) in

5 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108l**) (753 mg, 4.05 mmol, 81%) als leicht gelbes Öl.

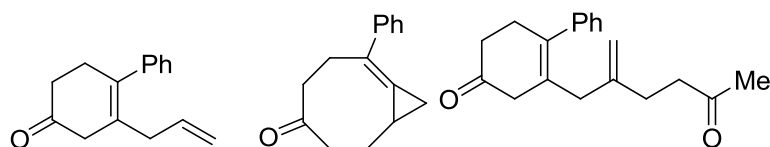
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38-7.32 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.28-7.22 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.16-7.13 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 3.13 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.62-2.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.61 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>),

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.5, 141.5, 130.2, 129.6, 128.3, 128.2, 126.7, 45.3, 38.5, 31.5, 20.2.

**IR** (Film): 3055, 2912, 1717, 1493, 1442, 1362, 1247, 1210, 762, 702.

**HRMS** (EI): berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O:  $m/z$  = 186.1045; gefunden: 186.1036.

### 5.3.16 3-Allyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7m**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und Pent-4-en-1-ynylbenzol (142 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (63 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte ein Gemisch von 3-Allyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7m**) und 4-Allyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108m**) (**7m**:**108m** = 5.8:1, 122 mg, 0.58 mmol, 58%) als farbloses Öl. Darüber hinaus wurden (*E*)-7-Phenylbicyclo[6.1.0]non-7-en-4-on (**110**) (22 mg, 0.10 mmol, 10%) als Produkt einer [4+2+2]-Cycloaddition und ein Gemisch aus 3-(2-Methylen-5-oxohexyl)-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7n**) und 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143a**) (**7n**:**143a** = 4:1, 36 mg, 0.13 mmol, 13%) als das Produkt einer [4+2]-Cycloaddition und zusätzlicher 1,4-Hydrovinylierung als gelbe Öle isoliert.

3-Allyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7m**):

$p : m$  = 5.8:1, bestimmt mittels Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta$  = 2.98 (s, 2H, CH<sub>2</sub>,  $p$ ), 3.16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>,  $m$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38-7.32 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.30-7.24 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.19-7.15 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 5.71 (ddt,  $J$  = 16.9, 10.2, 6.5 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.07-4.98 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 2.98 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.78-2.71 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.62-2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).



**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.5, 141.8, 135.5, 134.5, 128.7, 128.3, 127.8, 126.8, 116.5, 43.1, 39.0, 38.2, 31.9.

**IR** (Film): 3075, 3021, 2970, 2901, 2846, 1714, 1635, 1491, 1438, 1358, 1293, 1252, 1190, 994, 914, 756, 700, 563, 487.

**HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ONa}$ : 235.1093; gefunden: 235.1094.

(*E*)-7-Phenylbicyclo[6.1.0]non-7-en-4-on (**110**):

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.64-7.58 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.34-7.30 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.25-7.21 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.35 (tdd,  $J$  = 13.2, 2.7, 0.7 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.23-3.14 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (ddd,  $J$  = 13.6, 10.4, 4.9 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.78-2.70 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55-2.49 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44 (dddd,  $J$  = 13.5, 4.9, 3.4, 0.7 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (dt,  $J$  = 10.4, 3.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95-1.87 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (tt,  $J$  = 8.7, 2.5 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.07 (tdd,  $J$  = 13.5, 11.3, 4.1 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.04-0.99 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 217.1, 140.1, 128.1, 126.9, 126.3, 125.4, 123.1, 44.7, 39.4, 32.2, 30.1, 13.8, 10.4.

**IR** (Film): 3027, 2962, 2915, 2851, 1703, 1597, 1494, 1439, 1350, 1321, 1227, 1205, 1137, 1073, 1043, 902, 839, 752, 695, 606, 552.

**HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ONa}$ : 235.1093; gefunden: 235.1094.

3-(2-Methylen-5-oxohexyl)-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7n**):

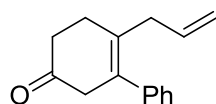
$p : m$  = 4:1, bestimmt mittels Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei  $\delta$  = 2.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $p$ ) und 3.16 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $m$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.37-7.31 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.29-7.23 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.18-7.13 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.78-4.77 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 2.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.79-2.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35-2.29 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.15-2.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.5, 207.8, 145.4, 141.8, 135.6, 128.34, 128.26, 127.8, 126.9, 111.5, 43.0, 41.5, 40.3, 38.9, 32.0, 29.8, 29.4.

**IR** (Film): 2903, 1710, 1644, 1491, 1437, 1357, 1253, 1189, 1160, 895, 760, 702, 485.

**HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$ : 305.1512; gefunden: 305.1511.

**5.3.17 4-Allyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (108m)**

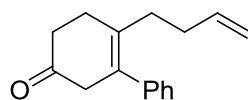
Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (426 mg, 3.0 mmol, 1.5 eq) und Pent-4-en-1-ynylbenzol (284 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (88 mg, 0.2 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (128 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-Allyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108m**) (326 mg, 1.54 mmol, 77%) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.37-7.32 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.29-7.24 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.17-7.14 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 5.71 (ddt,  $J$  = 16.8, 10.4, 6.3 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.08-5.01 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 3.16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.3, 141.1, 136.0, 132.0, 131.5, 128.4, 127.9, 127.0, 116.1, 45.7, 38.6, 38.1, 28.7.

**IR** (Film): 3077, 3056, 2973, 2902, 2844, 1714, 1635, 1492, 1442, 1361, 1296, 1251, 1196, 992, 913, 755, 700, 476.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O: 212.1201; gefunden: 212.1198.

**5.3.18 4-(But-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (108o)**

Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (426 mg, 3.0 mmol, 1.7 eq) und Hex-5-en-1-ynylbenzol (270 mg, 1.73 mmol, 1.0 eq) mit Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (88 mg, 0.2 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (128 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-(But-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108o**) (278 mg, 1.23 mmol, 71%) als leicht gelbes Öl.

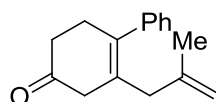
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.43-7.20 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.18-7.05 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 5.77-5.58 (m, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.02-4.85 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 3.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.23-2.04 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.4, 141.4, 137.9, 133.7, 131.0, 128.4, 128.1, 126.8, 114.8, 45.9, 38.6, 32.9, 32.4, 28.8.

**IR** (Film): 3076, 3021, 2927, 2849, 1714, 1671, 1492, 1443, 1415, 1329, 1267, 1195, 1076, 1034, 999, 915, 763, 702, 634, 557, 482, 419.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{17}H_{20}O$ : 226.1358; gefunden: 226.1365.

### 5.3.19 3-(2-Methallyl)-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7p**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und (4-Methylpent-4-en-1-ynyl)benzol (156 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) mit  $Co(dppe)Br_2$  (63 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und  $ZnI_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte ein Gemisch von 3-(2-Methallyl)-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7p**) und 4-(2-Methallyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108p**) (**7p**:**108p** = 4:1, 210 mg, 0.93 mmol, 93%) als farbloses Öl.

$p : m = 4:1$ , bestimmt mittels Integration der  $^1H$ -NMR-Signale bei  $\delta = 2.95$  (s, 2H,  $CH_2$ ,  $p$ ), 3.18 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $m$ ).

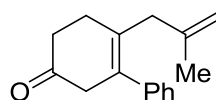
**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.37$ -7.31 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.29-7.23 (m, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7.20-7.15 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 4.80 (s, 1H,  $H_{olef}$ ), 4.71 (s, 1H,  $H_{olef}$ ), 2.95 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.80-2.75 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.69 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.62-2.58 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.60 (s, 3H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 210.7$ , 142.9, 141.9, 135.2, 128.6, 128.3, 127.8, 126.8, 111.9, 43.0, 41.9, 39.0, 32.0, 22.4.

**IR** (Film): 2968, 2907, 1714, 1647, 1492, 1441, 1359, 1251, 1189, 890, 757, 700, 484.

**HRMS** (ESI):  $m/z$   $[M + Na]^+$  berechnet für  $C_{16}H_{18}ONa$ : 249.1250; gefunden: 249.1252.

### 5.3.20 4-(2-Methallyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108p**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (426 mg, 3.0 mmol, 1.5 eq) und (4-Methylpent-4-en-1-ynyl)benzol (312 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit  $Co(py-imin-Mes)Br_2$  (88 mg, 0.2 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) und  $ZnI_2$  (128 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach

AAV 1 lieferte 4-(2-Methallyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108p**) (372 mg, 1.64 mmol, 82%) als farbloses Öl.

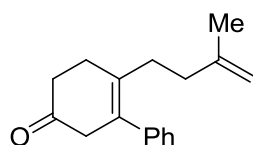
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.37-7.32 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.29-7.23 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.19-7.15 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 4.83 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.72 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.18 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.61-2.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 210.5, 143.6, 141.1, 132.1 (2 C), 128.3, 127.8, 126.9, 111.5, 45.7, 41.9, 38.7, 28.5, 22.6.

**IR** (Film): 3076, 3022, 2968, 2933, 1718, 1648, 1493, 1443, 1362, 1298, 1251, 1195, 890, 759, 703, 418.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O: 226.1358; gefunden: 226.1349.

### 5.3.21 4-(3-Methylbut-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108q**)



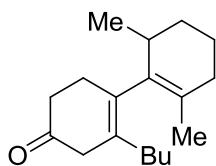
Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (426 mg, 3.0 mmol, 1.5 eq) und (5-Methylhex-5-en-1-ynyl)benzol (341 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (88 mg, 0.2 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (128 mg, 0.4 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-(3-Methylbut-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108q**) (334 mg, 1.39 mmol, 69%) als leicht gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.41-7.30 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.30-7.22 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.18-7.09 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 4.74-4.49 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 3.12 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.24-2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 210.5, 145.2, 141.3, 134.1, 130.8, 128.4, 128.1, 126.8, 110.2, 45.9, 38.6, 36.4, 32.0, 28.8, 22.2.

**IR** (Film): 3072, 2963, 2011, 2849, 1715, 1648, 1491, 1444, 1402, 1366, 1297, 1247, 1192, 1070, 1031, 886, 756, 700, 553, 480, 428.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O: 240.1514; gefunden: 240.1503.

**5.3.22 3-Butyl-4-(2,6-dimethylcyclohex-1-enyl)cyclohex-3-en-1-on (7r)**

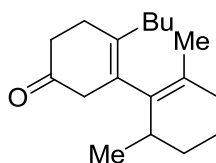
Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und 2-(Hex-1-enyl)-1,3-dimethylcyclohex-1-en (187 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) mit  $\text{Co(dppe)Br}$  (124 mg, 0.2 mmol, 20 mol%),  $\text{Zn-Pulver}$  (30 mg, 0.46 mmol, 46 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (140 mg, 0.44 mmol, 44 mol%) in 1.5 mL Dichlormethan 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3-Butyl-4-(2,6-dimethylcyclohex-1-enyl)cyclohex-3-en-1-on (**7r**) (161 mg, 0.62 mmol, 62%) als gelbes Öl. Das Produkt wurde als 1:1 Mischung beider axial chiraler Diastereomere erhalten, die nicht mittels Chromatographie an Silicagel getrennt werden konnten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.96-2.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49-2.41 (m, 3H,  $\text{CH/CH}_2$ ), 2.30-1.52 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49-1.48 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45-1.16 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ ), 0.97-0.85 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 212.02, 211.98, 137.0, 135.7, 134.4, 132.0, 129.9, 129.4, 128.3, 127.8, 42.7, 42.5, 38.9, 38.8, 34.8, 33.3, 32.9, 31.9, 31.3 (4C), 30.7, 29.8, 29.3, 28.7, 23.2, 22.7, 20.65, 20.63, 20.52, 20.49, 20.13, 20.09, 14.0, 13.9.

**IR** (Film): 2956, 2927, 2869, 1718, 1495, 1456, 1371, 1291, 1182, 1112, 1045, 982, 802.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$ : 260.2140; gefunden: 260.2135.

**5.3.23 4-Butyl-3-(2,6-dimethylcyclohex-1-enyl)cyclohex-3-en-1-on (108r)**

Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und 2-(Hex-1-enyl)-1,3-dimethylcyclohex-1-en (190 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) mit  $\text{Co(py-imin-Mes)Br}_2$  (88 mg, 0.2 mmol, 20 mol%),  $\text{Zn-Pulver}$  (30 mg, 0.46 mmol, 46 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (130 mg, 0.41 mmol, 41 mol%) in 1.5 mL Dichlormethan 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde unvollständiger Reaktionsfortschritt mittels GC/MS Analyse festgestellt. Es wurde erneut 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (144 mg 1.0 mmol, 1.0 eq) zugegeben und für weitere 24 h gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 4-Butyl-3-(2,6-dimethylcyclohex-1-enyl)cyclohex-3-en-1-on (**108r**) (78 mg, 0.30 mmol, 30%) als gelbes Öl.

Das Produkt wurde als 1:1 Mischung beider axial chiraler Diastereomere erhalten, die nicht mittels Chromatographie an Silicagel getrennt werden konnten.

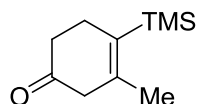
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.93-2.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.50-2.32 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.21-2.12 (m, 1H, CH), 2.06-1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.49 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.41-1.17 (m, 5H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 211.9, 211.7, 135.9, 135.0, 133.5, 133.1, 130.8, 128.9, 128.63, 128.59, 46.0, 43.2, 38.70, 38.66, 34.8, 33.5, 33.1, 31.9, 31.32, 31.31, 31.30, 30.4, 30.0, 29.4, 28.0, 27.7, 23.3, 22.8, 20.5 (2C), 20.40, 20.37, 20.1, 19.9, 14.0, 13.9.

**IR** (Film): 2956, 2932, 2871, 1716, 1676, 1456, 1377, 1251, 1205, 1035, 841.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O: 260.2140; gefunden: 260.2151.

#### 5.3.24 3-Methyl-4-(trimethylsilyl)cyclohex-3-en-1-on (**7s**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (355 mg, 2.5 mmol, 1.25 eq) und Trimethyl(prop-1-ynyl)silan (224 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (124 mg, 0.2 mmol, 10 mol%), Tetrabutylammoniumborhydrid (51 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (128 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 3-Methyl-4-(trimethylsilyl)cyclohex-3-en-1-on (**7s**) (253 mg, 1.39 mmol, 70%) als farbloses Öl.

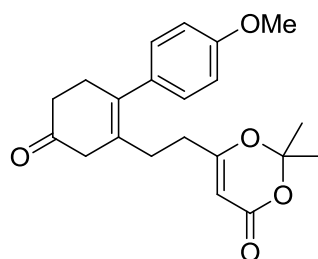
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48-2.33 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.16 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 211.6, 141.0, 130.9, 47.4, 38.7, 28.9, 23.1, 0.0.

**IR** (Film): 1718, 1247, 832, 752, 688, 501.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>OSi: 182.1127; gefunden: 182.1131.

**5.3.25** 6-(2-[2-(4-Methoxyphenyl)-5-oxocyclohex-1-enyl]ethyl)-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (**7t**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und 6-(4-(4-Methoxyphenyl)but-3-ynyl)-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (286 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq) mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Staub (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 6-(2-[2-(4-Methoxyphenyl)-5-oxocyclohex-1-enyl]ethyl)-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (**7t**) (359 mg, 0.99 mmol, 99%) als farblosen Feststoff.

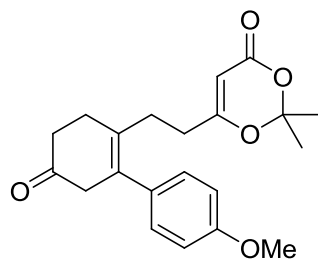
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.04 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 5.09 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.70 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.29-2.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 209.7, 170.6, 161.0, 158.6, 135.5, 133.6, 128.9, 128.1, 113.9, 106.3, 93.3, 55.2, 42.9, 38.7, 32.2, 32.0, 29.9, 24.9.

**IR** (Film): 1714, 1633, 1607, 1511, 1390, 1375, 1291, 1251, 1197, 1179, 1041, 1012, 902, 829, 798, 760, 509.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>: 356.1624; gefunden: 356.1621.

**5.3.26** 6-(2-[2-(4-Methoxyphenyl)-4-oxocyclohex-1-enyl]ethyl)-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (**108t**)



Nach AAV 1 wurden 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und 6-(4-(4-Methoxyphenyl)but-3-ynyl)-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (286 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq)

mit  $\text{Co}(\text{py-imin-Mes})\text{Br}_2$  (44 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Staub (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung nach AAV 1 lieferte 6-(2-[2-(4-Methoxyphenyl)-4-oxocyclohex-1-enyl]ethyl)-2,2-dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-on (**108t**) (119 mg, 0.33 mmol, 33%) als gelben Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.02 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.88 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 5.10 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56-2.55 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35-2.23 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

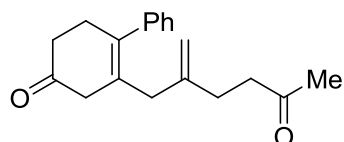
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 209.6, 170.8, 161.0, 158.6, 132.9, 132.2, 131.5, 128.9, 114.0, 106.3, 93.2, 55.3, 46.0, 38.4, 32.2, 29.9, 28.6, 24.9.

**IR** (Film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1715, 1631, 1608, 1510, 1389, 1374, 1271, 1245, 1201, 1176, 1032, 1017, 901, 833, 809, 732, 701, 509.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$ : 356.1624; gefunden: 356.1624.

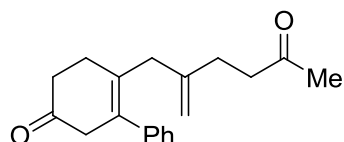
## 5.4 Diels-Alder/1,4-Hydrovinylierungssequenzen

### 5.4.1 3-(2-Methylen-5-oxohexyl)-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7n**)



Siehe 5.3.13 3-Allyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7m**)

### 5.4.2 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143a**)



Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (209 mg, 1.47 mmol, 1.5 eq) mit 1-Phenylpent-1-in-4-en (142 mg, 1.00 mol, 1.0 eq),  $\text{Co}(\text{py-imin-Mes})\text{Br}_2$  (44 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und Zinkiodid (75 mg, 0.23 mmol, 23 mol%) in 1 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 15 h wurden  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (62 mg,



0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (214 mg, 1.51 mmol, 1.5 eq) zugegeben und mit 0.4 mL Dichlormethan verdünnt. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 3:1) lieferte 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143a**) (192 mg, 0.68 mmol, 68%) als gelbes Öl.

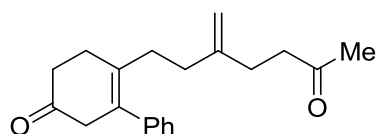
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38-7.29 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.29-7.22 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.18-7.11 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 4.83-4.76 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 3.16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.76 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.60-2.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.39-2.32 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.19-2.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.2, 207.8, 146.1, 141.0, 132.4, 131.7, 128.4, 127.7, 127.0, 111.0, 45.7, 41.6, 40.3, 38.6, 29.8, 29.7, 28.5.

**IR** (Film): 2915, 1716, 1442, 1361, 1161, 895, 759, 704 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS**:  $m/z$  [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: 282.1620; gefunden: 282.1631.

#### 5.4.3 4-(3-Methylen-6-oxoheptyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143b**)



Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (246 mg, 1.73 mmol, 1.5 eq) mit 1-Phenylhex-1-in-5-en (180 mg, 1.15 mol, 1.0 eq), Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.10 mmol, 9 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 17 mol%) und Zinkiodid (71 mg, 0.22 mmol, 19 mol%) in 1.5 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 22 h wurden Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.10 mmol, 9 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 17 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 17 mol%) und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (252 mg, 1.77 mmol, 1.5 eq) zugegeben und mit 0.3 mL Dichlormethan verdünnt. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 3:1) lieferte 4-(3-Methylen-6-oxoheptyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143b**) (186 mg, 0.63 mmol, 55%) als gelbes Öl.

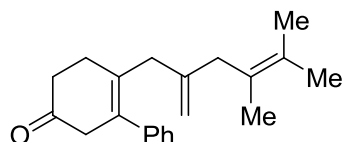
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.39-7.29 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.29-7.20 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.15-7.08 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 4.67-4.56 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 3.10 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.46-2.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.21-2.01 (m, 9H, CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.3, 208.0, 147.5, 141.3, 133.8, 131.0, 128.4, 128.0, 126.8, 109.6, 45.8, 41.6, 38.6, 34.9, 32.1, 29.8, 29.4, 28.9.

**IR** (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2918, 1710, 1439, 1358, 1160, 890, 757, 702  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS**:  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ : 296.1776; gefunden: 296.1785.

#### 5.4.4 4-(4,5-Dimethyl-2-methylenhex-4-en-1-yl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**142a**)



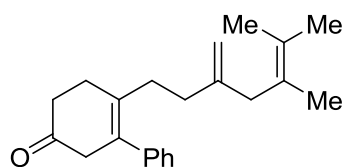
Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (429 mg, 3.1 mmol, 1.5 eq) mit 1-Phenylpent-1-en-4-in (290 mg, 2.0 mol, 1.0 eq),  $\text{Co}(\text{py-imin-Mes})\text{Br}_2$  (90 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (27 mg, 0.40 mmol, 20 mol%) und Zinkiodid (130 mg, 0.40 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 22 h wurden  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (126 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (26 mg, 0.40 mmol, 20 mol%), Zinkiodid (130 mg, 0.40 mmol, 20 mol%) und 2,3-Dimethylbutadien (251 mg, 3.1 mmol, 1.5 eq) zugegeben und mit 1 mL Dichlormethan verdünnt. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 4:1) lieferte 4-(4,5-Dimethyl-2-methylenhex-4-en-1-yl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**142a**) (442 mg, 1.50 mmol, 74%) als gelbes Öl.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.37-7.29 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.29-7.22 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.22-7.14 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.88-4.71 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 3.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60-2.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.57 (s, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (s, 3H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.6, 145.7, 141.0, 132.3, 131.9, 128.3, 127.6, 126.9, 126.4, 124.7, 110.5, 45.6, 41.6, 40.3, 38.7, 28.9, 20.5, 20.4, 18.3.

**IR** (film,  $\text{CHCl}_3$ ): 2916, 1718, 1680, 1443, 1372, 1195, 894, 761, 702  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS**:  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}$ : 294.1984; gefunden: 294.1981.

**5.4.5 4-(5,6-Dimethyl-3-methylenehept-5-en-1-yl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (142b)**

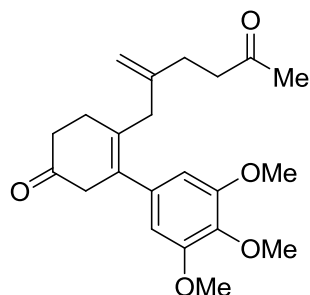
Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq) mit 1-Phenylhex-1-in-5-en (156 mg, 1.00 mol, 1.0 eq), Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 17 h wurden Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und 2,3-Dimethylbutadien (246 mg, 3.0 mmol, 3.0 eq) zugegeben und mit 0.4 mL Dichlormethan verdünnt. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 4:1) lieferte 4-(5,6-Dimethyl-3-methylenehept-5-en-1-yl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**142b**) (197 mg, 0.64 mmol, 64%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.39-7.29 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.29-7.20 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.15-7.08 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 4.67-4.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.10 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.46-2.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.21-2.01 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 210.3, 208.0, 147.5, 141.3, 133.8, 131.0, 128.4, 128.0, 126.8, 109.6, 45.8, 41.6, 38.6, 34.9, 32.1, 29.8, 29.4, 28.9.

**IR** (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2918, 1710, 1439, 1358, 1160, 890, 757, 702 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS**: m/z [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O: 308.2140; gefunden: 308.2123.

**5.4.6 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)cyclohex-3-en-1-on (143c)**

Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.50 mmol, 1.9 eq) mit 1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)pent-1-in-4-en (189 mg, 0.81 mol, 1.0 eq), Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.10 mmol, 12 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 25 mol%) und Zinkiodid

(64 mg, 0.20 mmol, 25 mol%) in 1 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 17 h wurden  $\text{Co(dppe)Br}_2$  (62 mg, 0.10 mmol, 12 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 25 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 25 mol%) und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (210 mg, 1.48 mmol, 1.8 eq) zugegeben und mit 0.4 mL Dichlormethan verdünnt. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 3:2) lieferte 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)cyclohex-3-en-1-on (**143c**) (246 mg, 0.66 mmol, 82%) als gelbes Öl.

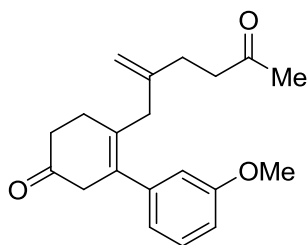
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.36 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.85-4.76 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.81 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.16 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.78 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56-2.37 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21-2.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.1, 207.7, 153.1, 146.4, 136.9, 136.6, 132.4, 131.7, 110.8, 104.8, 60.8, 56.1, 45.7, 41.6, 40.7, 38.5, 29.8, 29.6, 28.6.

**IR** (Film): 2939, 1715, 1581, 1506, 1452, 1412, 1363, 1241, 1167, 1127, 1007, 896, 840, 756  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS**:  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$ : 372.1937; gefunden: 372.1939.

#### 5.4.7 3-(3-Methoxyphenyl)-4-(2-methylen-5-oxohexyl)cyclohex-3-en-1-on (**143d**)



Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq) mit 1-(3-Methoxyphenyl)pent-1-in-4-en (169 mg, 0.98 mol, 1.0 eq),  $\text{Co(py-imin-Mes)Br}_2$  (44 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 17 h wurden  $\text{Co(dppe)Br}_2$  (62 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (210 mg, 1.48 mmol, 1.5 eq) zugegeben und mit 0.4 mL Dichlormethan verdünnt. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 3:1) lieferte 3-(3-Methoxyphenyl)-4-(2-methylen-5-oxohexyl)cyclohex-3-en-1-on (**143d**) (218 mg, 0.70 mmol, 70%) als gelbes Öl.

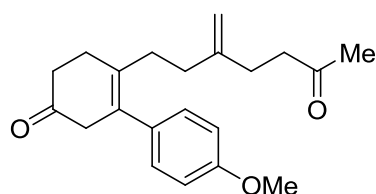
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.28-7.19 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.80 (ddd,  $J$  = 8.3, 2.6, 0.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.73 (dt,  $J$  = 7.6, 1.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.69 (dd,  $J$  = 2.4, 1.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 4.87-4.73 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.15 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.77 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.58-2.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.42-2.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.20-2.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.2, 207.8, 159.5, 146.2, 142.4, 132.3, 131.7, 129.4, 120.1, 113.4, 112.5, 111.0, 55.1, 45.6, 41.6, 40.4, 38.6, 29.8, 29.7, 28.5.

**IR** (Film): 2939, 1716, 1598, 1577, 1485, 1427, 1360, 1286, 1265, 1211, 1163, 1046, 893, 788, 704 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS**:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>: 312.1725; gefunden: 312.1728.

#### 5.4.8 3-(4-Methoxyphenyl)-4-(3-methylen-6-oxoheptyl)cyclohex-3-en-1-on (**143e**)



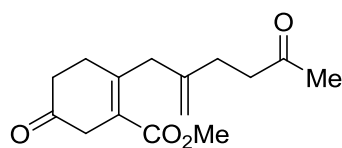
Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (219 mg, 1.54 mmol, 1.5 eq) mit 1-(4-Methoxyphenyl)hex-1-in-5-en (190 mg, 1.02 mol, 1.0 eq), Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) in 1 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 18 h wurden Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 20 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (213 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq) zugegeben und mit 0.5 mL Dichlormethan verdünnt. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 3:1) lieferte 3-(4-Methoxyphenyl)-4-(3-methylen-6-oxoheptyl)cyclohex-3-en-1-on (**143e**) (121 mg, 0.37 mmol, 37%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.06-6.99 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.89-6.82 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 4.66-4.55 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.06 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.52 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.45-2.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.21-1.98 (m, 9H, CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.4, 208.0, 158.3, 147.5, 133.6, 130.4, 129.03, 128.96, 113.7, 109.5, 55.1, 45.9, 41.6, 38.5, 34.9, 32.1, 29.7, 29.4, 28.8.

**IR** (Film): 1712, 1607, 1510, 1442, 1359, 1287, 1245, 1176, 1161, 1034, 891, 834, 733, 702.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M^+ + Na$ ] berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>Na: 349.1774; gefunden: 349.1777.

**5.4.9 2-(2-Methylen-5-oxohexyl)-5-oxocyclohex-1-encarbonsäuremethylester (143f)**

Nach AAV 1 wurde 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (360 mg, 2.53 mmol, 1.3 eq) Hex-2-in-5-encarbonsäuremethylester (248 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq), Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (88 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (26 mg, 0.40 mmol, 20 mol%) und Zinkiodid (64 mg, 0.40 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 3 d wurden Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.40 mmol, 20 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.40 mmol, 20 mol%) und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (397 mg, 2.80 mmol, 1.4 eq) zugegeben. Nach 24 h zeigte GC/MS-Analyse unvollständigen Umsatz und es wurden erneut Co(dppe)Br<sub>2</sub> (62 mg, 0.10 mmol, 5 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), Zinkiodid (64 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) und Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (142 mg, 1.00 mmol, 0.5 eq) zugegeben. Nach 24 h wurde nach AAV 1 entschützt und aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 3:2) lieferte 2-(2-Methylen-5-oxohexyl)-5-oxocyclohex-1-encarbonsäuremethylester (**143f**) (154 mg, 0.58 mmol, 29%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.78 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.72 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.71 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.18 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.66-2.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.55-2.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.45-2.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

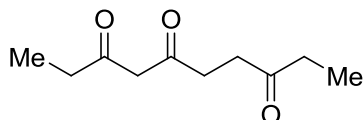
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 208.7, 207.9, 166.7, 148.9, 145.1, 123.4, 111.3, 51.6, 41.6, 41.0, 40.7, 37.4, 30.1, 29.9, 29.6.

**IR** (Film, CHCl<sub>3</sub>): 2955, 1716, 1436, 1360, 1243, 1168, 1054, 768 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Na: 287.1254; gefunden: 287.1253.

## 5.5 Ozonolyse $\beta,\gamma$ -ungesättigter Cyclohexenone zur Darstellung von 1,3,6-Tricarbonylen

### 5.5.1 Decan-3,5,8-trion (**98a**)



a) Nach AAV 2 wurde 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (**7a**) (115 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq) in 30 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Dimethylsulfid (0.3 mL, 4.1 mmol, 5.4 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Diethylether = 2:1) lieferte Decan-3,5,8-trion (**98a**) (13 mg, 0.07 mmol, 9%) als gelbes Öl.

b) Nach AAV 2 wurde 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (**7a**) (115 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (394 mg, 1.5 mmol, 2.0 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Diethylether = 2:1) lieferte Decan-3,5,8-trion (**98a**) (74 mg, 0.40 mmol, 53%) als gelbes Öl.

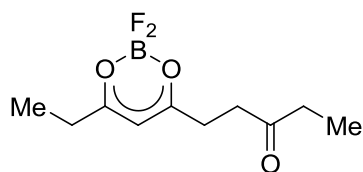
c) Nach AAV 2 wurde 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (**7a**) (123 mg, 0.81 mmol, 1.0 eq) in 9 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Trimethylphosphit (193 mg, 1.6 mmol, 2.0 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Diethylether = 2:1) lieferte Decan-3,5,8-trion (**98a**) (58 mg, 0.31 mmol, 39%) als gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.15 (bs, 0.6H, Enol-OH), 5.50 (s, 0.6H, Enol-CH), 3.60 (s, 0.7H, Keto- $\text{CH}_2$ ), 2.86-2.11 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25-0.88 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 209.6, 209.5, 204.6, 203.0, 195.7, 191.3, 98.4, 56.9, 36.93, 36.90, 36.5, 35.8, 35.7, 32.7, 30.3, 9.8, 7.7, 7.4 (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**IR** (Film): 2978, 2940, 2910, 1715, 1623, 1460, 1412, 1357, 1324, 1201, 1137, 1114, 1066, 1037, 949, 850, 809.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ : 207.0992; gefunden: 207.0991.

**5.5.2 Decan-3,5,8-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (121)**

Decan-3,5,8-trion (**98a**) (41 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.10 mL, 0.77 mmol, 3.5 eq) versetzt und für 18 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte Decan-3,5,8-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**121**) (42 mg, 0.18 mmol, 82%) als leicht gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.03 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 2.93-2.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (q,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.46 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.22 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

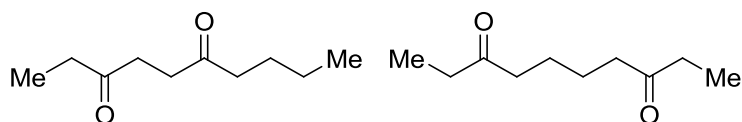
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 208.4, 196.3, 194.0, 100.1, 36.7, 35.7, 31.1, 30.7, 9.4, 7.7.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.5.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -138.7.

**IR** (Film): 2982, 2943, 2914, 1716, 1554, 1461, 1409, 1324, 1285, 1179, 1092, 1054, 986, 949, 920, 867, 820.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na: 255.0975; gefunden: 255.0977.

**5.5.3 Decan-3,6-dion (112) und Decan-3,8-dion (113)**

Nach AAV 2 wurde 3,4-Diethylcyclohex-3-en-1-on (**7a**) (135 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Methanol einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Palladium auf Aktivkohle (26 mg, 10% Pd, 0.02 mmol, 2.8 mol%) unter Wasserstoffatmosphäre (Ballon). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Diethylether = 2:1) lieferte Decan-3,6-dion (**112**) (69 mg, 0.41 mmol, 46%) als farbloses Öl und Decan-3,8-dion (**113**) (21 mg, 0.12 mmol, 13%) als farblosen Feststoff.

Decan-3,6-dion (**112**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.65 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.54-2.33 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (quin,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).



**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 210.0, 209.7, 42.5, 36.0, 35.8, 35.5, 25.9, 22.2, 13.7, 7.7$ .

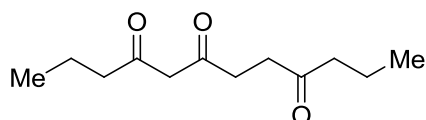
Decan-3,8-dion (**113**):

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57\text{--}2.22$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67–1.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.03 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 211.3, 42.0, 35.9, 23.4, 7.8$ .

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[101,102]</sup> überein.

#### 5.5.4 Dodecan-4,6,9-trion (**98b**)



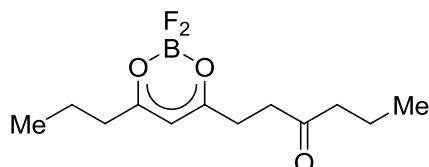
Nach AAV 2 wurde 3,4-Dipropylcyclohex-3-en-1-on (**7b**) (191 mg, 1.06 mmol, 1.0 eq) in 12 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Dimethylsulfid (0.2 mL, 2.7 mmol, 2.6 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Diethylether = 2:1) lieferte Dodecan-4,6,9-trion (**98b**) (38 mg, 0.18 mmol, 17%) als gelbes Öl.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.18$  (s, 0.4H, Enol-OH), 5.50 (s, 0.5H, Enol-CH), 3.61 (s, 0.4H, Keto- $\text{CH}_2$ ), 3.40 (s, 0.3H,  $\text{CH}_2$ ), 2.90–2.13 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84–1.28 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ ), 1.02–0.81 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 209.29, 209.25, 203.0, 196.2, 189.9, 99.3, 57.2, 45.6, 44.7, 44.5, 39.1, 37.0, 36.2, 35.9, 32.8, 19.2, 17.3, 16.8, 14.1, 13.7, 13.5$  (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**HRMS** (EI):  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : 212.1412; gefunden: 212.1425.

#### 5.5.5 Dodecan-4,6,9-trion- $\text{BF}_2$ -Komplex (**118**)



Dodecan-4,6,9-trion (**98b**) (38 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.10 mL, 0.77 mmol, 4.3 eq) versetzt und für 18 h gerührt.

Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte Dodecan-4,6,9-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**118**) (27 mg, 0.10 mmol, 58%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.01 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 2.91-2.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (sext,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (sext,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

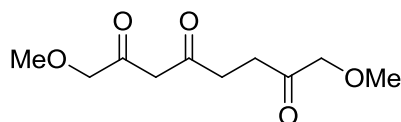
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 208.0, 195.5, 193.9, 100.9, 44.4, 39.3, 37.2, 31.1, 19.2, 17.3, 13.6, 13.5.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -139.6.

**IR** (Film): 2966, 2937, 2878, 1716, 1552, 1461, 1409, 1307, 1184, 1126, 1103, 1058, 995, 805.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na: 283.1288; gefunden: 283.1288.

#### 5.5.6 1,8-Dimethoxyoctan-2,4,7-trion (**98c**)



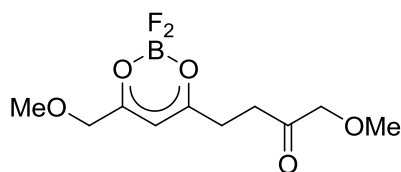
Nach AAV 2 wurde 3,4-Bis(methoxymethyl)cyclohex-3-en-1-on (**7c**) (148 mg, 0.82 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (458, 1.75 mmol, 2.1 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1,8-Dimethoxyoctan-2,4,7-trion (**98c**) (76 mg, 0.35 mmol, 43%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.86 (s, 0.6H, Enol-OH), 5.77 (s, 0.8H, Enol-CH), 5.23 (s, 0.2H, CH<sub>2</sub>), 4.10-3.90 (m, 3.7H, CH<sub>2</sub>), 3.63 (s, 0.5H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.52 (s, 0.2H, CH<sub>2</sub>), 3.47-3.33 (m, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.95-2.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 207.0, 202.5, 202.1, 195.8, 186.6, 96.8, 91.0, 77.5, 72.6, 59.2, 59.2, 57.7, 53.3, 49.1, 36.6, 36.0, 33.1, 32.3 (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**IR** (Film): 2991, 2934, 2827, 1731, 1608, 1451, 1412, 1366, 1307, 1201, 1110, 985, 932, 798.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>Na: 239.0890; gefunden: 239.0893.

**5.5.7 1,8-Dimethoxyoctan-2,4,7-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (119)**

a) 1,8-Dimethoxyoctan-2,4,7-trion (**98c**) (66 mg, 0.31 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.15 mL, 1.18 mmol, 3.8 eq) versetzt und für 15 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1,8-Dimethoxyoctan-2,4,7-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**119**) (46 mg, 0.17 mmol, 56%) als gelbes Öl.

b) Nach AAV 2 wurde 3,4-Bis(methoxymethyl)cyclohex-3-en-1-on (**7c**) (158 mg, 0.86 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Methanol und 3 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (458, 1.75 mmol, 2.1 eq). Die Mischung wurde für 20 h gerührt und anschließend am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 4 mL Dichlormethan aufgenommen, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.3 mL, 2.36 mmol, 2.8 eq) versetzt und für 7 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1,8-Dimethoxyoctan-2,4,7-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**119**) (101 mg, 0.38 mmol, 44%) als gelbes Öl.

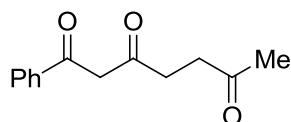
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.38 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.17 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.00-2.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 206.2, 196.2, 191.6, 98.2, 77.3, 72.1, 59.6, 59.3, 33.6, 31.0.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.5.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -138.1.

**IR** (Film): 3141, 2994, 2940, 2831, 1731, 1555, 1453, 1413, 1355, 1286, 1202, 1183, 1125, 1099, 1065, 996, 931, 817.

**5.5.8 1-Phenylheptan-1,3,6-trion (111l)**

a) Nach AAV 2 wurde 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108l**) (160 mg, 0.86 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (460 mg, 1.75 mmol, 2.0 eq).

Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 2:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,3,6-trion (**111I**) (143 mg, 0.66 mmol, 76%) als farblosen Feststoff.

b) Nach AAV 2 wurde 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (100 mg, 0.54 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Methanol einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Lindlar-Katalysator (25 mg, 5% Pd, 0.01 mmol, 2.2 mol%) unter Wasserstoffatmosphäre (Ballon). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 2:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,3,6-trion (**111I**) (69 mg, 0.32 mmol, 59%) als farblosen Feststoff.

c) Nach AAV 2 wurde 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (122 mg, 0.66 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triethylsilan (116 mg, 1.00 mmol, 1.5 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 2:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,3,6-trion (**111I**) (68 mg, 0.31 mmol, 47%) als farblosen Feststoff.

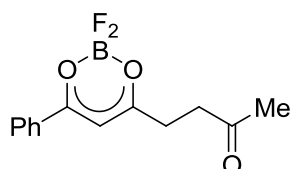
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.78 (s, 0.8H, Enol-OH), 8.01-7.77 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.62-7.37 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.19 (s, 0.8H, Enol-CH), 4.16 (s, 0.3H, Keto-CH<sub>2</sub>), 2.88-2.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.29-2.10 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 206.78, 197.8, 179.9, 134.2, 132.1, 128.6, 126.8, 96.3, 37.9, 33.5, 29.8 (Enol-Form); 206.75, 203.2, 194.0, 136.3, 133.7, 128.7, 128.6, 53.7, 37.1, 36.8, 29.7 (Keto-Form).

**IR** (KBr): 2916, 1708, 1607, 1575, 1498, 1460, 1414, 1373, 1308, 1190, 1164, 1141, 1083, 1057, 1027, 1000, 951, 766, 691, 584, 562, 481, 442.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Na: 241.0835; gefunden: 241.0838.

### 5.5.9 1-Phenylheptan-1,3,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**120**)



a) 1-Phenylheptan-1,3,6-trion (**111I**) (51 mg, 0.234 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.1 mL, 0.79 mmol, 3.4 eq) versetzt und für 15 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,3,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**120**) (60 mg, 0.226 mmol, 97%) als farblosen kristallinen Feststoff.

b) Nach AAV 2 wurde 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (123 mg, 0.66 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (189 mg, 0.72 mmol, 1.1 eq). Die Mischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Argonstrom für 15 min entgast. Es wurde auf 0 °C gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.3 mL, 2.36 mmol, 3.6 eq) versetzt und für 4 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 1:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,3,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**120**) (98 mg, 0.37 mmol, 56%) als braunen kristallinen Feststoff.

c) Nach AAV 2 wurde 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (118 mg, 0.64 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (183 mg, 0.70 mmol, 1.1 eq). Die Mischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Argonstrom für 15 min entgast. Es wurde auf -78 °C gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.3 mL, 2.36 mmol, 3.6 eq) versetzt und anschließend eine Suspension von Natriumhydrid (60% in Paraffinöl, 40 mg, 1.0 mmol, 1.6 eq) in Diethylether (3 mL) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch für 15 min bei -78°C, für 1 h bei 0 °C und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit verzeichnete DC-Kontrolle unvollständigen Umsatz. Es wurde erneut mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.1 mL, 0.79 mmol, 1.2 eq) versetzt und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 1:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,3,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**120**) (125 mg, 0.47 mmol, 73%) als braunen kristallinen Feststoff.

d) Nach AAV 2 wurde 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (126 mg, 0.68 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (197 mg, 0.75 mmol, 1.1 eq). Die Mischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Argonstrom für 15 min entgast. Es wurde auf -78 °C gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.3 mL, 2.36 mmol, 3.5 eq) versetzt und anschließend Triethylamin (70 mg, 0.70 mmol, 1.0 eq) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch für 15 min bei -78°C, für 30 min bei 0 °C und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 1:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,3,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**120**) (138 mg, 0.52 mmol, 76%) als braunen kristallinen Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.04 (dd,  $J$  = 8.5, 1.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.67 (tt,  $J$  = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.51 (dd,  $J$  = 8.3, 7.6 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.65 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 2.98-2.87 (m, 4H), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 205.5, 194.1, 182.9, 135.4, 131.2, 129.1, 129.0, 97.3, 38.3, 31.6, 29.6.

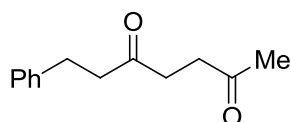
**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.8.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -139.0.

**IR** (KBr): 3404, 3146, 3045, 2927, 1712, 1593, 1560, 1541, 1495, 1451, 1418, 1374, 1264, 1159, 1115, 1058, 992, 825, 789, 742, 709, 683, 572, 495, 440.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_3\text{Na}$ : 289.0820; gefunden: 289.0827.

#### 5.5.10 7-Phenylheptan-2,5-dion (**114**)



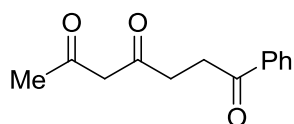
Nach AAV 2 wurde 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (160 mg, 0.86 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Methanol einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Palladium auf Aktivkohle (26 mg, 10% Pd, 0.02 mmol, 2.9 mol%) unter Wasserstoffatmosphäre (Ballon). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte 7-Phenylheptan-2,5-dion (**114**) (106 mg, 0.52 mmol, 60%) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.44-6.99 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.06-2.50 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 208.3, 207.0, 140.9, 128.4, 128.2, 126.0, 44.2, 36.8, 36.1, 29.8, 29.6.

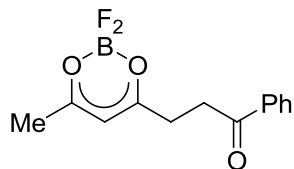
**IR** (Film): 3086, 3062, 2908, 1713, 1604, 1496, 1454, 1402, 1365, 1171, 1097, 751, 701.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 204.1150; gefunden: 204.1168.

**5.5.11 1-Phenylheptan-1,4,6-trion (98I)**

Nach AAV 2 wurde ein Gemisch von 3-Methyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7I**) und 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (**7I**:**108I** = 86:14, 113 mg, 0.61 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Dimethylsulfid (0.2 mL, 2.7 mmol, 2.6 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte ein Gemisch aus 1-Phenylheptan-1,4,6-trion (**98I**) und 1-Phenylheptan-1,3,6-trion (**111I**) (**98I**:**111I**  $\approx$  3:1, 49 mg, 0.22 mmol, 37%) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.78 (bs, 0.1H, Enol-OH), 15.23 (bs, 0.4H, Enol-OH), 8.04-7.82 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.61-7.41 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.20 (s, 0.2H, Enol-CH), 5.60 (s, 0.4H, Enol-CH), 4.16 (s, 0.1H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 0.3H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.37-2.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.30-2.00 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**5.5.12 1-Phenylheptan-1,4,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (117)**

a) Ein Gemisch von 1-Phenylheptan-1,4,6-trion (**98I**) und 1-Phenylheptan-1,3,6-trion (**111I**) (**98I**:**111I**  $\approx$  3:1, 49 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.1 mL, 0.79 mmol, 3.6 eq) versetzt und für 15 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,4,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**117**) (26 mg, 0.1 mmol, 59%) als farblosen kristallinen Feststoff. Es konnte nur das BF<sub>2</sub>-Addukt des überschüssigen Triketons isoliert werden.

b) Nach AAV 2 wurde ein Gemisch aus 3-Methyl-4-phenylcyclohex-3-en-1-on (**7I**) und 4-Methyl-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108I**) (**7I**:**108I** = 5:1, 107 mg, 0.59 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (170 mg, 0.65 mmol, 1.1 eq). Die Mischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Argonstrom für 15 min entgast. Es

wurde auf 0 °C gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.3 mL, 2.36 mmol, 3.6 eq) versetzt und für 3 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 3:2 → 1:1) lieferte 1-Phenylheptan-1,4,6-trion-BF<sub>2</sub>-Komplex (**117**) (66 mg, 0.25 mmol, 50%) als braunen kristallinen Feststoff. Es konnte nur das BF<sub>2</sub>-Addukt des überschüssigen Triketons isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01-7.90 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.59 (tt, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.53-7.43 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.11 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.46 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

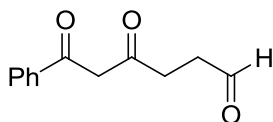
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 197.0, 194.2, 192.4, 135.9, 133.6, 128.7, 128.1, 101.7, 33.7, 31.4, 24.2.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -140.0.

**IR** (KBr): 1680, 1555, 1453, 1433, 1401, 1374, 1350, 1267, 1207, 1167, 1105, 1063, 1023, 980, 816, 797, 748, 689, 622, 574, 520, 492, 453.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na: 289.0820; gefunden: 289.0820.

#### 5.5.13 4,6-Dioxo-6-phenylhexanal (**126e**)

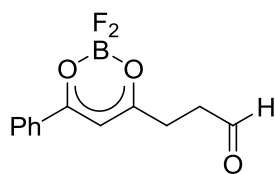


Nach AAV 2 wurde 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**108e**) (138 mg, 0.80 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (419 mg, 1.60 mmol, 2.0 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 2:1) lieferte 4,6-Dioxo-6-phenylhexanal (**126e**) (8 mg, 0.04 mmol, 5%) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.75 (s, 0.7H, Enol-OH), 9.96-9.71 (m, 1H, CHO), 8.06-7.79 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.64-7.39 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.21 (s, 0.7H, Enol-CH), 4.18 (s, 0.2H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.01-2.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 200.2, 197.0, 180.3, 134.1, 133.8, 132.3, 129.5, 128.8, 128.6, 126.9, 96.3, 53.7, 38.5, 32.1 (aufgelöste Signal beider Tautomere).



**5.5.14 4,6-Dioxo-6-phenylhexanal-BF<sub>2</sub>-Komplex (127)**

Nach AAV 2 wurde 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**108e**) (105 mg, 0.61 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (320 mg, 1.21 mmol, 2.0 eq). Die Mischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Argonstrom für 15 min entgast. Es wurde auf 0 °C gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.3 mL, 2.36 mmol, 3.9 eq) versetzt und für 15 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 1:1 → 0:1) lieferte ein Gemisch von 4,6-Dioxo-6-phenylhexanal-BF<sub>2</sub>-Komplex (**127**) und Triphenylphosphinoxid (138 mg). Erneute säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Ethylacetat = 1:2) lieferte 4,6-Dioxo-6-phenylhexanal-BF<sub>2</sub>-Komplex (**127**) (23 mg, 0.09 mmol, 15%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.84 (s, 1H, CHO), 8.12-8.01 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.70 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.54 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.67 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.10-2.87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

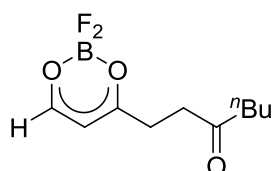
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 198.7, 193.2, 183.3, 135.6, 131.2, 129.2, 129.1, 97.2, 38.8, 30.0.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.8.

**<sup>19</sup>F-NMR** (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -139.0.

**IR** (Film): 3145, 2919, 2869, 1723, 1540, 1494, 1454, 1373, 1318, 1178, 1053, 1000, 898, 861, 825, 790, 714, 688.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>BF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na: 275.0662; gefunden: 275.0663.

**5.5.15 3,6-Dioxodecanal-BF<sub>2</sub>-Komplex (129)**

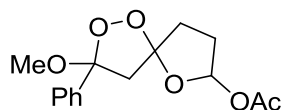
Nach AAV 2 wurde 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (**7d**) (156 mg, 1.02 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (288 mg, 1.10 mmol, 1.1 eq). Die Mischung wurde für 1 h bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Argonstrom für 10 min entgast. Es wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.4 mL, 3.15 mmol, 3.1 eq) und Triethylamin (0.14 mL, 1.01 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 3 d gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 1:1) lieferte 3,6-Dioxodecanal-BF<sub>2</sub>-Komplex (**129**) (100 mg, 0.43 mmol, 42%) als oranges Öl. Das Produkt zersetzte sich über Nacht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.02 (bs, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.14 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 2.97-2.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.22 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 207.9, 198.5, 178.0, 102.7, 42.1, 37.0, 31.6, 25.8, 22.2, 13.7.

#### 5.5.16 Essigsäure(3-methoxy-3-phenyl-1,2,6-trioxaspiro[4.4]nonan-7-yl)ester (**132**)



Nach AAV 2 wurde 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**108e**) (103 mg, 0.60 mmol, 1.0 eq) in 1 mL Methanol und 5 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen und es wurde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Triethylamin (121 mg, 1.20 mmol, 2.0 eq) und Essigsäureanhydrid (490 mg, 4.80 mmol, 8.0 eq) versetzt. Die Mischung wurde für 30 min bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 15 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Ethylacetat = 2:1) lieferte zwei trennbare Diastereomere von Essigsäure(3-methoxy-3-phenyl-1,2,6-trioxaspiro[4.4]nonan-7-yl)ester (**132**) (Diastereomer 1: 32 mg, 0.11 mmol, 18%; Diastereomer 2: 106 mg, 0.36 mmol, 60%) als farblose Öle.

Diastereomer 1 (**132a**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.52-7.47 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.40-7.31 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.41 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1H, CH), 3.21 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.17 (d,  $J$  = 13.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.04 (d,  $J$  = 13.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.39-2.26 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 2.08-2.01 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.7, 135.8, 128.7, 128.6, 126.4, 116.5, 109.4, 98.4, 58.4, 50.7, 31.5, 29.8, 21.2.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Na: 317.0996; gefunden: 317.1000.

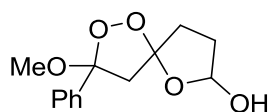
Diastereomer 2 (**132b**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.52-7.28 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 6.41 (dd,  $J$  = 5.0, 2.0 Hz, 1H, CH), 3.21 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.09 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.95 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.50-2.12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.4, 135.6, 128.6, 128.5, 126.3, 116.8, 109.5, 98.1, 59.0, 50.6, 31.3, 30.7, 21.3.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Na: 317.0996; gefunden: 317.0999.

#### 5.5.17 3-Methoxy-3-phenyl-1,2,6-trioxaspiro[4.4]nonan-7-ol (**133**)



Nach AAV 2 wurde 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**108e**) (100 mg, 0.58 mmol, 1.0 eq) in 9 mL Methanol einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Dimethylsulfid (0.3 mL, 4.1 mmol, 5.4 eq). Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Diethylether = 2:1) lieferte ein äquimolares Gemisch zweier Diastereomere von 3-Methoxy-3-phenyl-1,2,6-trioxaspiro[4.4]nonan-7-ol (**133**) (63 mg, 0.25 mmol, 43%) als leicht gelbes Öl.

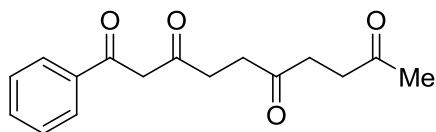
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.58-7.28 (m, 10H, H<sub>Ar</sub>), 5.76-5.49 (m, 2H, CH), 3.45-3.13 (m, 9H, OH/OCH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 3.08 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.89 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.53-1.78 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 136.2, 136.0, 128.61, 128.57, 128.54 (2 zusammenfallende Resonanzen), 126.3 (2 zusammenfallende Resonanzen), 116.0, 115.5, 109.5, 109.4, 99.8, 99.1, 58.8, 58.7, 50.66, 50.64, 33.2, 32.2, 31.3, 30.1.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>Na: 275.0890; gefunden: 275.0891.

## 5.6 Ozonolysen zur Darstellung von Tetra- und Pentacarbonylderivaten

### 5.6.1 1-Phenyldecan-1,3,6,9-tetraon (**111q**)



Nach AAV 2 wurde 4-(3-Methylbut-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108q**) (200 mg, 0.83 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (524 mg, 2.00 mmol, 2.4 eq). Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 3:4) lieferte 1-Phenyldecan-1,3,6,9-tetraon (**111q**) (91 mg, 0.33 mmol, 40%) als leicht orangen Feststoff.

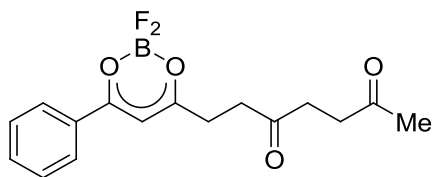
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.77 (bs, 0.8H, Enol-OH), 8.00-7.78 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.63-7.36 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.19 (s, 0.8H, Enol-CH), 4.14 (s, 0.3H, Keto-CH<sub>2</sub>), 2.29-2.04 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.94-2.61 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 207.6, 207.1, 197.8, 180.0, 134.2, 133.7, 132.1, 128.9, 128.8, 128.64, 128.57, 126.8, 96.3, 53.7, 37.1, 37.0, 36.9, 36.3, 36.0, 35.9, 33.5, 29.8 (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**IR** (Film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1701, 1597, 1569, 1493, 1456, 1410, 1354, 1143, 1074, 1001, 803, 774, 690, 577.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Na: 297.1097; gefunden: 297.1094.

### 5.6.2 1-Phenyldecan-1,3,6,9-tetraon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**124**)



1-Phenyldecan-1,3,6,9-tetraon (**111q**) (17 mg, 62  $\mu$ mol, 1.0 eq) wurde in 0.5 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (30  $\mu$ L, 0.24 mmol, 4.0 eq) versetzt und für 4 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:3) lieferte 1-Phenyldecan-1,3,6,9-tetraon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**124**) (5 mg, 16  $\mu$ mol, 25%) als oranges Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.12-8.04 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.68 (tt,  $J$  = 7.4, 1.2 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.58-7.48 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.64 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 3.05-2.99 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.96-2.88 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.81-2.67 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

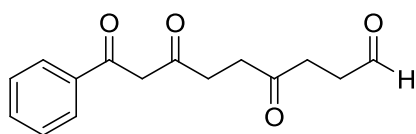
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 207.0, 206.6, 194.0, 183.0, 135.4, 131.3, 129.1, 129.1, 97.1, 37.6, 37.2, 35.8, 31.6, 29.7.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 0.9.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -139.1.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{O}_4\text{Na}$ : 345.1083; gefunden: 345.1079.

### 5.6.3 4,7,9-Trioxo-9-phenylnonanal (**111o**)



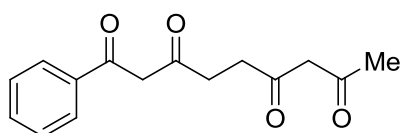
Nach AAV 2 wurde 4-(But-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108o**) (166 mg, 0.73 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (472 mg, 1.80 mmol, 2.5 eq). Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 7:10  $\rightarrow$  1:2) lieferte 4,7,9-Trioxo-9-phenylnonanal (**111o**) (46 mg, 0.18 mmol, 24%) als leicht gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.75 (bs, 0.7H, Enol-OH), 9.86-9.71 (m, 0.8H, CHO), 8.00-7.80 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.66-7.39 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.19 (s, 0.7H, Enol-CH), 4.14 (s, 0.3H, Keto- $\text{CH}_2$ ), 3.03-2.61 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 206.9, 200.3, 197.8, 179.8, 134.1, 132.1, 128.6, 126.8, 96.3, 37.5, 36.9, 34.6, 33.5 (Enol-Form).

**IR** (Film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1714, 1633, 1607, 1511, 1445, 1390, 1375, 1291, 1251, 1198, 1180, 1142, 1118, 1041, 1012, 902, 830, 798, 762, 732, 699, 567, 509.

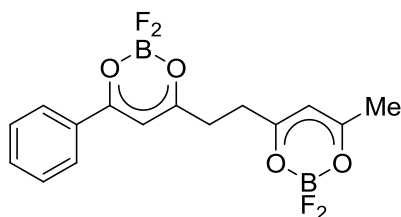
**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$ : 283.0941; gefunden: 283.0942.

**5.6.4 1-Phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (111p)**

Nach AAV 2 wurde 4-(2-Methallyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108p**) (190 mg, 0.84 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Trimethylphosphit (248 mg, 2.00 mmol, 2.4 eq). Nach 18 h wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Ether aufgenommen und mit Pentan versetzt, woraufhin sich eine ölige Phase am Boden des Kolbens bildete, die mit einer Spritze abgezogen wurde. Die überstehende Lösung wurde dreimal mit Wasser und einmal mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Pentan/Diethylether aufgenommen, mit Pentan überschichtet und für 2 d bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  belassen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der ausgefallene weiße Feststoff dreimal mit kaltem Pentan (5 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde am Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurde 1-Phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (**111p**) (54 mg, 0.21 mmol, 25%) als farbloser Feststoff erhalten. Aufkonzentrieren der Mutterlauge und Waschungen ergab 60 mg eines gelben Öls, aus dem durch erneutes Umkristallisieren aus Pentan/Diethylether weiteres Produkt (15 mg, 0.06 mmol, 7%) erhalten werden konnte.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.24-14.89 (m, 1.5H, Enol-OH), 8.01-7.79 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.64-7.37 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.20 (s, 0.8H, Enol-CH), 5.56 (s, 0.6H, Enol-CH), 4.16 (s, 0.2H, Keto- $\text{CH}_2$ ), 3.66 (s, 0.4H, Keto- $\text{CH}_2$ ), 2.93-2.63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.29-2.17 (m, 0.9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09-1.95 (m, 2.1H,  $\text{CH}_3$ ).

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$ : 283.0941; gefunden: 283.0938.

**5.6.5 1-Phenylnonan-1,3,6,8-tetraon- $\text{BF}_2$ -Komplex (123)**

a) 1-Phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (**111p**) (68 mg, 0.26 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.16 mL, 1.26 mmol, 4.9 eq) versetzt

und für 4 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1-Phenylnonan-1,3,6,8-tetraon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**123**) (48 mg, 0.13 mmol, 52%) als orangen Feststoff.

b) Nach AAV 2 wurde 4-(2-Methallyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108p**) (205 mg, 0.91 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (955 mg, 3.64 mmol, 4.0 eq). Es wurde 70 min bei Raumtemperatur gerührt, Bortrifluoriddiethyletherat (1.29 g, 9.1 mmol, 10.0 eq) zugegeben, 2 h gerührt und mittels Säulenchromatographie (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) gereinigt. 1-Phenylnonan-1,3,6,8-tetraon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**123**) (68 mg, 0.19 mmol, 21%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.12-8.02 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.75-7.65 (tt,  $J$  = 7.4, 1.2 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.59-7.49 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.65 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.06 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.11-2.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 194.5, 190.8 (2C), 184.3, 136.0, 130.9, 129.4, 129.3, 101.9, 97.4, 32.6, 32.4, 24.4.

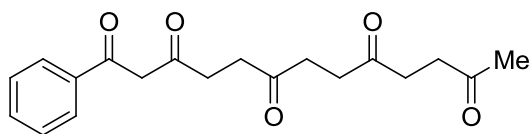
**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.2, 0.9.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -138.5, -139.2.

**IR** (KBr): 1545, 1495, 1453, 1412, 1372, 1322, 1304, 1251, 1174, 1070, 1042, 975, 948, 822, 788, 714, 681, 634, 568, 535, 491, 468.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na: 379.0912; gefunden: 379.0907.

#### 5.6.6 1-Phenyltridecan-1,3,6,9,12-pentaon (**144c**)



Nach AAV 2 wurde 4-(3-Methylen-6-oxoheptyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143b**) (120 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (314 mg, 1.20 mmol, 2.9 eq). Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:1) lieferte 1-Phenyltridecan-1,3,6,9,12-pentaon (**144c**) (79 mg, 0.24 mmol, 57%) als farblosen Feststoff.

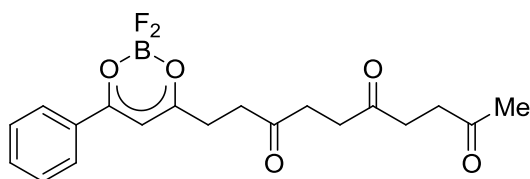
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.77 (bs, 0.7H, Enol-OH), 8.00-7.81 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.62–7.38 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.18 (s, 0.7H, Enol-CH), 4.13 (s, 0.3H, Keto- $\text{CH}_2$ ), 3.34-3.27 (m, 0.2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.99-2.58 (m, 11.6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22–2.08 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 207.8, 207.6, 207.0, 197.7, 180.0, 134.2, 132.1, 128.5, 126.8, 96.3, 37.0, 36.9, 36.1, 36.04, 35.98, 33.4, 29.8 (Enol Form).

**IR** (Film): 2910, 1696, 1626, 1576, 1458, 1408, 1357, 1327, 1276, 1094, 1074, 759, 688.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Na}$ : 353.1359; gefunden: 353.1369.

### 5.6.7 1-Phenyltridecan-1,3,6,9,12-pentaon- $\text{BF}_2$ -Komplex (**145c**)



1-Phenyltridecan-1,3,6,9,12-pentaon (**144c**) (40 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.05 mL, 0.36 mmol, 3.0 eq) versetzt und für 3 h gerührt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1-Phenyltridecan-1,3,6,9,12-pentaon- $\text{BF}_2$ -Komplex (**145c**) (9 mg, 24  $\mu\text{mol}$ , 20%) als braunes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.12-8.02 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.73-7.64 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.58-7.49 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.63 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 3.04-2.96 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.95–2.87 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.84-2.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.76-2.68 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 207.8, 207.0, 206.6, 194.1, 182.9, 135.4, 131.3, 129.13, 129.09, 97.1, 37.6, 37.0, 36.3, 35.9, 35.8, 31.6, 29.8.

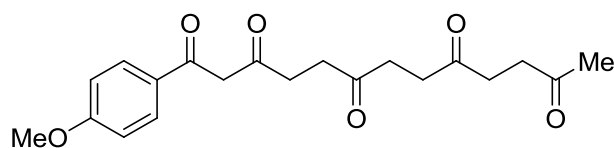
**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 0.8.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = –139.1.

**IR** (Film): 2922, 2855, 1709, 1594, 1535, 1494, 1453, 1368, 1313, 1172, 1086, 1052, 997, 784, 714, 689.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{O}_5\text{Na}$ : 401.1346; gefunden: 401.1342.



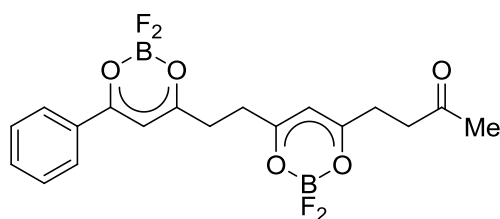
**5.6.8 1-(4-Methoxyphenyl)tridecan-1,3,6,9,12-pentaon (144d)**

Nach AAV 2 wurde 3-(4-Methoxyphenyl)-4-(3-methylen-6-oxoheptyl)cyclohex-3-en-1-on (**143e**) (119 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Trimethylphosphit (124 mg, 1.00 mmol, 2.8 eq). Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester:Methanol = 70:30:1) lieferte 1-(4-Methoxyphenyl)tridecan-1,3,6,9,12-pentaon (**144d**) (22 mg, 0.06 mmol, 17%) als farblosen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 16.00 (bs, 0.6H, Enol-OH), 8.16-7.78 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.98-6.86 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.11 (s, 0.6H, Enol-CH), 4.08 (s, 0.4H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.92-3.82 (m, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.87-2.64 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 2.22-2.10 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 207.9, 207.7, 207.6, 207.1, 195.6, 181.2, 164.0, 163.0, 131.1, 128.9, 126.9, 113.9, 95.3, 55.5, 55.4, 53.6, 37.3, 37.0, 36.8, 36.2, 36.13, 36.08, 36.0, 33.0, 29.8 (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>Na: 383.1465; gefunden: 383.1462.

**5.6.9 1-Phenyldodecan-1,3,6,8,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (145a)**

a) Nach AAV 2 wurde 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143a**) (134 mg, 0.48 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (524 mg, 2.00 mmol, 4.2 eq). Nach 1 h wurde die Lösung für 15 min mit Stickstoff gespült, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.65 mL, 5.0 mmol, 10.5 eq) versetzt und für 2 h gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1-Phenyldodecan-1,3,6,8,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**145a**) (45 mg, 0.11 mmol, 23%) als gelben Feststoff.

b) Nach AAV 2 wurde 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143a**) (136 mg, 0.48 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive

Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Trimethylphosphit (186 mg, 1.50 mmol, 3.1 eq). Nach 18 h wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand am Vakuum getrocknet. Es wurde in Dichlormethan gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.5 mL, 3.9 mmol, 8.1 eq) versetzt und die Mischung wurde nach 15 min auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und nach weiteren 15 min auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h wurde mittels säulenchromatographischer Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) aufgearbeitet. 1-Phenyldodecan-1,3,6,8,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**145a**) (65 mg, 0.16 mmol, 33%) wurde als braunes Öl erhalten, das auch nach erneuter Reinigung nicht vollständig von Verunreinigungen befreit werden konnte.

c) Nach AAV 2 wurde 4-(2-Methylen-5-oxohexyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**143a**) (125 mg, 0.44 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Methanol einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Lindlar-Katalysator (5% Pd, 20 mg, 38  $\mu\text{mol}$ , 9 mol%) unter Wasserstoffatmosphäre (Ballon). Nach 18 h wurde das Gemisch über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand am Vakuum getrocknet. Es wurde in 5 mL Dichlormethan gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.33 mL, 2.5 mmol, 5.7 eq) versetzt und die Mischung wurde nach 15 min auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und nach weiteren 15 min auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h wurde mittels säulenchromatographischer Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) aufgearbeitet. 1-Phenyldodecan-1,3,6,8,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**145a**) (45 mg, 0.13 mmol, 30%) wurde als braunes Öl erhalten, das ebenfalls Verunreinigungen (ca. 15%) enthielt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.11-8.03 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.75-7.63 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.58-7.48 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.65 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.11 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.09-2.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.91-2.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.81-2.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

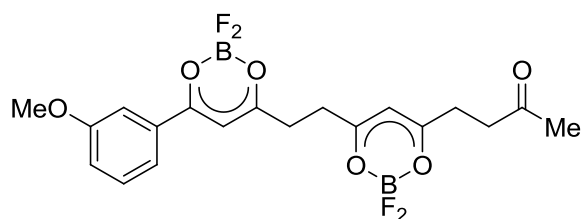
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 205.2, 196.1, 190.9, 190.7, 184.3, 135.9, 131.0, 129.4, 129.3, 101.5, 97.4, 38.0, 32.7, 32.4, 31.3, 29.4.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 0.6, 0.3.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  =  $-138.7$ ,  $-139.2$ .

**IR (KBr)**: 3156, 2921, 1713, 1542, 1493, 1416, 1396, 1377, 1162, 1045, 986, 823, 785.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Na: 435.1170; gefunden: 435.1172.

**5.6.10 1-(3-Methoxyphenyl)dodecan-1,3,6,8,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (145b)**

Nach AAV 2 wurde 3-(3-Methoxyphenyl)-4-(2-methylen-5-oxohexyl)cyclohex-3-en-1-on (**143d**) (154 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (316 mg, 1.20 mmol, 2.5 eq). Nach 1 h wurde die Lösung für 15 min mit Argon gespült und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wurde mit Triethylamin (104 mg, 1.03 mmol, 2.1 eq) und 10 min darauf mit Bortrifluoriddiethyletherat (0.42 mL, 3.2 mmol, 6.6 eq) versetzt und die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1-(3-Methoxyphenyl)dodecan-1,3,6,8,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**145b**) (78 mg, 0.18 mmol, 36%) als gelben Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.63 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.57-7.52 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.42 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.24-7.19 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.63 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.11 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.08-2.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.91-2.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.80-2.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

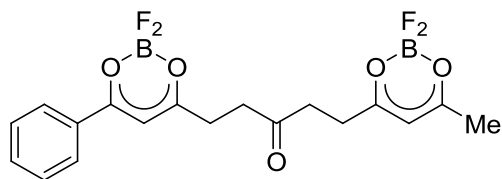
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 205.2, 196.1, 190.9, 190.8, 184.1, 160.1, 132.3, 130.2, 122.8, 122.0, 113.1, 101.5, 97.6, 55.6, 38.0, 32.6, 32.4, 31.3, 29.4.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.8, 0.5.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =  $-138.6$ ,  $-139.1$ .

**IR** (KBr): 3151, 2919, 1719, 1542, 1495, 1469, 1436, 1388, 1255, 1055, 983, 817, 739.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M^+$ +Na] berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Na: 465.1281; gefunden: 465.1276.

**5.6.11 1-Phenyldodecan-1,3,6,9,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (145e)**

Nach AAV 2 wurde 4-(5,6-Dimethyl-3-methylenehept-5-en-1-yl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**142b**) (197 mg, 0.64 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen.

Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (576 mg, 2.20 mmol, 3.4 eq). Nach 1 h wurde die Lösung für 15 min mit Argon gespült und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wurde mit Triethylamin (141 mg, 1.39 mmol, 2.2 eq) und 10 min darauf mit Bortrifluorid-diethyletherat (0.78 mL, 6.0 mmol, 9.4 eq) versetzt und die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 1:2) lieferte 1-Phenyldodecan-1,3,6,9,11-pentaon-BF<sub>2</sub>-Komplex (**145e**) (101 mg, 0.25 mmol, 38%) als gelben Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.04 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.67 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.55–7.47 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.66 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.02 (s, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.02–2.88 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 205.4, 193.8, 193.5, 192.8, 182.9, 135.5, 131.1, 129.2, 129.0, 101.4, 97.2, 37.0, 36.8, 31.5, 30.9, 24.1.

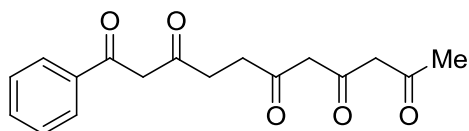
**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.8, 0.5.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =  $-138.1$ ,  $-138.7$ .

**IR** (KBr): 3156, 2917, 1717, 1558, 1494, 1391, 1181, 1051, 822, 792, 709, 681.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M^+$ +Na] berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Na: 435.1170; gefunden: 435.1167.

#### 5.6.12 1-Phenylundecan-1,3,6,8,10-pentaon (**144f**)



a) Nach AAV 2 wurde 4-(4,5-Dimethyl-2-methylenehex-4-en-1-yl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**142a**) (140 mg, 0.48 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (482 mg, 1.84 mmol, 3.8 eq). Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester: Methanol = 66:32:1) lieferte 1-Phenylundecan-1,3,6,8,10-pentaon (**144f**) (26 mg, 0.09 mmol, 18%) als blassgelben Feststoff.

b) Nach AAV 2 wurde 4-(4,5-Dimethyl-2-methylenehex-4-en-1-yl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**142a**) (140 mg, 0.48 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Trimethylphosphit (236 mg, 1.90 mmol, 4.0 eq). Die Mischung wurde in Pentan (50 mL) aufgenommen und dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und

filtriert. Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands am Vakuum ergab 1-Phenylundecan-1,3,6,8,10-pentaon (**144f**) (131 mg, 0.43 mmol, 90%), das nur geringe Verunreinigungen (ca. 5%) aufwies.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 15.99-15.62 (m, 0.7H, Enol-OH), 15.37-14.89 (m, 0.6H, Enol-OH), 14.34-14.07 (m, 0.3H, Enol-OH), 7.99-7.79 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.65-7.39 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.24-6.16 (m, 0.8H, Enol-CH), 5.65-5.54 (m, 0.7H, Enol-CH), 5.30-5.13 (m, 0.4H, Enol-CH), 4.18-4.12 (m, 0.2H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.81-3.67 (m, 0.3H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.53-3.33 (m, 1.5H, Keto-CH<sub>2</sub>), 2.99-2.53 (m, 4.1H, CH<sub>2</sub>), 2.29-1.93 (m, 3H, CH<sub>3</sub>). ( $\Sigma$ 17.6H)

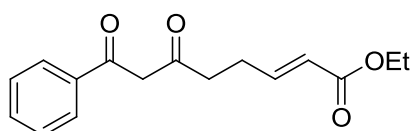
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 202.5, 197.5, 196.5, 195.6, 194.9, 193.8, 190.8, 187.0, 183.4, 182.0, 180.9, 179.8, 179.4, 178.9, 134.1, 133.8, 132.33, 132.29, 132.2, 128.8, 128.6, 126.94, 126.88, 126.8, 101.1, 100.8, 98.8, 98.3, 96.3, 96.2, 57.5, 57.2, 53.7, 53.6, 53.1, 52.9, 37.8, 37.6, 36.9, 36.8, 35.6, 34.3, 33.6, 33.5, 30.9, 30.3, 24.5, 21.8 (aufgelöste Signale aller möglichen Tautomere).

**IR** (Film): 2913, 1721, 1595, 1392, 1298, 1134, 754, 688.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M^+ + Na$ ] berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Na: 325.1046; gefunden: 325.1046.

## 5.7 Sequenzen von Ozonolyse und Wittig-Reaktion zur Darstellung von Tri- und Tetracarboxyderivaten

### 5.7.1 (*E*)-6,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**E-134a**)



Nach AAV 2 wurde 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**108e**) (230 mg, 1.34 mmol, 1.0 eq) in 13 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (524 mg, 2.00 mmol, 1.5 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Ethoxy-2-oxoethyl)triphenylphosphoniumylid (488 mg, 1.40 mmol, 1.0 eq) zugegeben, mit 4 mL Dichlormethan verdünnt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 2:1) lieferte (*Z*)-6,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**Z-134a**) (16 mg, 0.06 mmol, 4%) und (*E*)-6,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**E-134a**) (247 mg, 0.90 mmol, 67%) als orange Öle.

(*Z*)-6,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**Z-134a**):

<sup>1</sup>**H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.08 (bs, 0.9H, Enol-OH), 7.96-7.82 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.58-7.40 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.28 (dt, *J* = 11.5, 7.5 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.21 (s, 0.9H, Enol-CH), 5.82 (dt, *J* = 11.4, 1.6 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.18 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (s, 0.2H, Keto-CH<sub>2</sub>), 3.04 (qd, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.61 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Film): 3417, 3062, 2982, 2937, 2905, 1717, 1603, 1458, 1416, 1388, 1271, 1190, 1096, 1083, 1031, 1001, 956, 824, 765, 697, 542.

**HRMS** (EI): *m/z* [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: 274.1205; gefunden: 274.1206.

(*E*)-6,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**E-134a**):

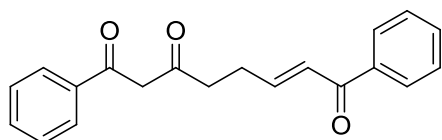
<sup>1</sup>**H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.02 (bs, 0.9H, Enol-OH), 7.99-7.77 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.63-7.38 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.10-6.83 (m, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.17 (s, 0.9H, Enol-CH), 5.88 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.18 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (s, 0.2H, Keto-CH<sub>2</sub>), 2.82-2.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>**C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 195.3, 182.7, 166.3, 146.7, 134.6, 132.3, 128.6, 127.0, 122.3, 96.2, 60.3, 37.4, 27.6, 14.2 (Enol-Form).

**IR** (Film): 3418, 3063, 2982, 2937, 2905, 1718, 1655, 1604, 1574, 1458, 1424, 1368, 1272, 1183, 1147, 1073, 1041, 974, 853, 811, 765, 697.

**HRMS** (EI): *m/z* [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: 274.1205; gefunden: 274.1202.

### 5.7.2 (*E*)-1,8-Diphenyloct-6-en-1,3,8-trion (**134b**)



Nach AAV 2 wurde 3-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**108e**) (224 mg, 1.30 mmol, 1.0 eq) in 15 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (367 mg, 1.40 mmol, 1.1 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Oxo-2-phenylethyl)triphenylphosphoniumylid (533 mg, 1.40 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 1:1) lieferte (*E*)-1,8-Diphenyloct-6-en-1,3,8-trion (**134b**) (216 mg, 0.71 mmol, 54%) als gelben Feststoff.

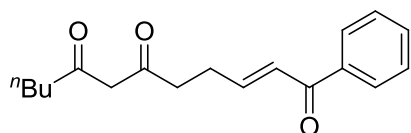
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16.07 (bs, 0.9H, Enol-OH), 8.00-7.81 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.62-7.38 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.07 (dt,  $J$  = 15.4, 6.1 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.96 (d,  $J$  = 15.5 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.21 (s, 0.9H, Enol-CH), 4.13 (s, 0.2H, Keto-CH<sub>2</sub>), 2.89-2.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.3, 190.5, 182.8, 147.1, 137.7, 134.5, 132.7, 132.4, 128.6, 128.5 (2 zusammenfallende Resonanzen), 127.0, 126.8, 96.2, 37.6, 28.3 (Enol-Form).

**IR** (KBr): 1669, 1622, 1575, 1494, 1450, 1410, 1368, 1338, 1301, 1273, 1142, 1078, 1033, 1020, 1005, 966, 911, 836, 803, 783, 759, 688, 655, 467, 408.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>: 306.1256; gefunden: 306.1241.

### 5.7.3 (*E*)-1-Phenyldodec-2-en-1,6,8-trion (**134c**)



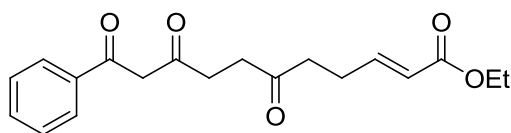
Nach AAV 2 wurde ein Gemisch aus 3-Butylcyclohex-3-en-1-on (**108d**) und 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (**7d**) (**108d:7d** = 3.5:1, 125 mg, 0.82 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (323 mg, 1.23 mmol, 1.5 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Oxo-2-phenylethyl)triphenylphosphoniumylid (342 mg, 0.90 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 2:1 → 1:1) lieferte (*E*)-1-Phenyldodec-2-en-1,6,8-trion (**134c**) (50 mg, 0.17 mmol, 27%) als gelben Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.43 (bs, 0.8H, Enol-OH), 8.02-7.80 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.59-7.38 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.01 (dt,  $J$  = 15.4, 6.2 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.90 (d,  $J$  = 15.4 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.50 (s, 0.8H, Enol-CH), 3.58 (s, 0.3H, Keto-CH<sub>2</sub>), 2.79-2.44 (m, 4.3H, CH<sub>2</sub>), 2.33-2.18 (m, 1.7H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.82 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 204.1, 202.3, 193.6, 193.0, 190.4, 147.1, 146.9, 137.7, 132.7, 128.5 (2 zusammenfallende Resonanzen), 126.6, 99.2, 56.9, 43.5, 41.6, 37.7, 36.7, 28.2, 27.7, 26.1, 25.4, 22.2, 22.0, 13.7 (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**IR** (Film): 3059, 2959, 2932, 2872, 1726, 1704, 1671, 1620, 1448, 1343, 1286, 1222, 1137, 1092, 1035, 1021, 965, 846, 774, 695, 663, 616, 542, 428.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>: 286.1569; gefunden: 286.1566.

**5.7.4** (*E*)-6,9,11-Trioxo-11-phenylundec-2-ensäureethylester (**134d**)

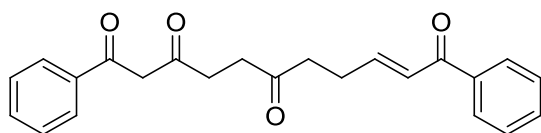
Nach AAV 2 wurde 4-(But-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108o**) (117 mg, 0.52 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (318 mg, 1.21 mmol, 2.3 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Ethoxy-2-oxoethyl)triphenylphosphoniumylid (497 mg, 1.43 mmol, 2.7 eq) zugegeben, mit 8 mL Dichlormethan verdünnt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 1:1) lieferte (*E*)-6,9,11-Trioxo-11-phenylundec-2-ensäureethylester (**134d**) (95 mg, 0.29 mmol, 55%) als gelben Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.73 (bs, 0.8H, Enol-OH), 8.02-7.80 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.63-7.37 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.01-6.85 (dt, *J* = 15.7, 6.7 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.19 (s, 0.8H, Enol-CH), 5.84 (dt, *J* = 15.7, 1.5 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.17 (q, *J* = 7.1 Hz, 2.2H, OCH<sub>2</sub>/Keto-CH<sub>2</sub>), 2.96-2.41 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.27 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 207.2, 197.9, 179.7, 166.4, 147.0, 134.1, 133.8, 132.2, 128.8, 128.64, 128.59, 126.8, 122.1, 96.3, 60.2, 53.7, 40.6, 40.5, 37.0, 36.9, 36.2, 33.6, 25.9, 14.2 (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**IR** (KBr): 1713, 1655, 1628, 1576, 1496, 1459, 1408, 1367, 1321, 1269, 1206, 1132, 1097, 1078, 1039, 997, 970, 812, 776, 692.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>Na: 353.1359; gefunden: 353.1356.

**5.7.5** (*E*)-1,11-Diphenylundec-9-en-1,3,6,11-tetraon (**134e**)

Nach AAV 2 wurde 4-(But-3-enyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108o**) (150 mg, 0.66 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (393 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Oxo-2-phenylethyl)triphenylphosphoniumylid (571 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq) zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 172



1:1) lieferte (*E*)-1,11-Diphenylundec-9-en-1,3,6,11-tetraon (**134e**) (49 mg, 0.14 mmol, 20%) als orangenen Feststoff. Darüber hinaus wurde 4,7,9-Trioxo-9-phenylnonanal (**111o**) (53 mg, 0.20 mmol, 31%) als leicht gelbes Öl isoliert.

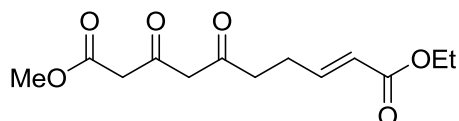
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.73 (bs, 0.8H, Enol-OH), 8.00-7.79 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.61-7.38 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.10-6.81 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 6.20 (s, 0.8H, Enol-CH), 4.16 (s, 0.3H, Keto-CH<sub>2</sub>), 2.95-2.54 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 207.2, 198.0, 190.6, 179.6, 147.4, 137.7, 134.1, 133.7, 132.7, 132.1, 128.8, 128.6, 128.5, 126.8, 126.6, 96.3, 53.6, 40.7, 40.6, 37.0, 36.9, 36.2, 33.6, 26.5 (aufgelöste Signale beider Tautomere).

**IR** (Film): 1703, 1665, 1614, 1411, 1260, 1096, 982, 808, 770, 688, 658, 406.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Na: 385.1410; gefunden: 385.1409.

#### 5.7.6 (*E*)-6,8-Dioxodec-2-endicarbonsäure-1-ethyl-10-methylester (**134f**)

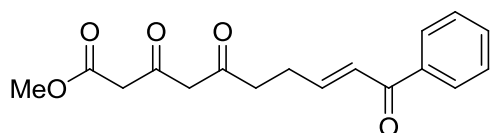


Nach AAV 2 wurde 2-(5-Oxocyclohex-1-enyl)essigsäuremethylester (**108i**) (150 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (262 mg, 1.00 mmol, 1.1 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Ethoxy-2-oxoethyl)triphenylphosphoniumylid (348 mg, 1.00 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte 6,8-Dioxodec-2-endicarbonsäure-1-ethyl-10-methylester (**134f**) (*E*:*Z* ≈ 9:1, 84 mg, 0.31 mmol, 35%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.00 (bs, 0.8H, Enol-OH), 6.91 (dt, *J* = 15.7, 6.2 Hz, 0.9H, H<sub>olef</sub>), 5.83 (d, *J* = 15.7 Hz, 0.9H, H<sub>olef</sub>), 5.60 (s, 0.8H, Enol-CH), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 2.0H, CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 1.7H, CH<sub>2</sub>), 2.62-2.37 (m, 3.7H, CH<sub>2</sub>), 1.31-1.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Enol-Form): δ = 192.0, 186.0, 167.8, 166.2, 146.3, 122.4, 100.0, 60.3, 52.4, 44.5, 36.2, 27.4, 14.2.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+H] berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>H: 271.1176; gefunden: 271.1177.

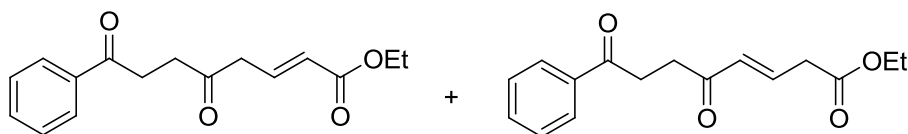
**5.7.7** (*E*)-3,5,10-Trioxo-10-phenyldec-8-ensäuremethylester (**134g**)

Nach AAV 2 wurde 2-(5-Oxocyclohex-1-enyl)essigsäuremethylester (**108i**) (150 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (262 mg, 1.00 mmol, 1.1 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Oxo-2-phenylethyl)triphenylphosphoniumylid (380 mg, 1.00 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte (*E*)-3,5,10-Trioxo-10-phenyldec-8-ensäuremethylester (**134g**) (87 mg, 0.29 mmol, 32%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.05 (bs, 0.6H, Enol-OH), 7.99-7.85 (m, 2.0H, H<sub>Ar</sub>), 7.63-7.39 (m, 3.1H, H<sub>Ar</sub>), 7.00 (dt, *J* = 15.4, 5.9 Hz, 0.8H, H<sub>olef</sub>), 6.91 (d, *J* = 15.4 Hz, 0.8H, H<sub>olef</sub>), 5.64 (s, 0.7H, Enol-CH), 3.77-3.70 (m, 3.2H, OCH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 1.3H, CH<sub>2</sub>), 2.81-2.49 (m, 3.9H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Enol-Form): δ = 192.0, 190.4, 186.1, 167.8, 146.7, 137.6, 132.8, 128.52, 128.49, 126.8, 100.1, 52.4, 44.5, 36.3, 28.1.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Na: 325.1046; gefunden: 325.1046.

**5.7.8** (*E*)-5,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**135a**) und (*E*)-5,8-Dioxo-8-phenyloct-3-ensäureethylester (**135a'**)

Nach AAV 2 wurde 4-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**7e**) (100 mg, 0.58 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (229 mg, 0.87 mmol, 1.5 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Ethoxy-2-oxoethyl)triphenylphosphoniumylid (244 mg, 0.70 mmol, 1.2 eq) zugegeben, mit 3 mL Dichlormethan verdünnt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 5:6) lieferte ein äquimolares

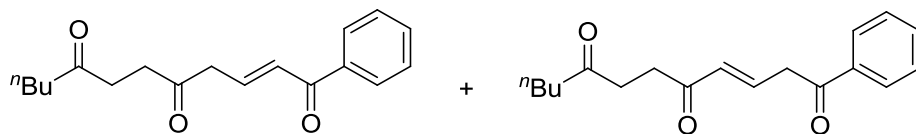
Gemisch von 5,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**135a**) und 5,8-Dioxo-8-phenyloct-3-ensäureethylester (**135a'**) (*E:Z*  $\approx$  9:1, 119 mg, 0.43 mmol, 75%) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.03-7.94 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.62-7.51 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.51-7.40 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.07 (dd, *J* = 15.7, 7.3 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.98 (dd, *J* = 16.0, 7.1 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.26 (dt, *J* = 16.0, 1.5 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.93 (dt, *J* = 15.7, 1.5 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.25-4.12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.47 (dd, *J* = 7.3, 1.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.37-3.24 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.05 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.94-2.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 205.2, 198.5, 198.2, 198.1, 169.8, 165.7, 139.7, 138.1, 136.7, 136.5, 133.2, 133.1, 132.8, 128.6, 128.5, 128.05, 128.02, 125.0, 61.2, 60.4, 45.8, 37.7, 36.2, 33.8, 32.4, 32.3, 14.2, 14.1.

**HRMS** (EI): *m/z* [*M*<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: 274.1205; gefunden: 274.1188.

### 5.7.9 (*E*)-1-Phenyldodec-2-en-1,5,8-trion (**135c**) und (*E*)-1-Phenyldodec-3-en-1,5,8-trion (**135c'**)



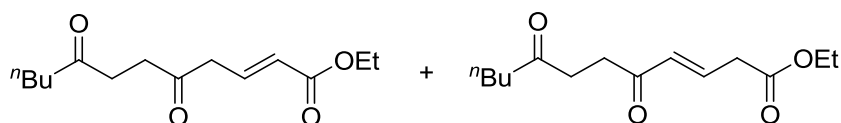
Nach AAV 2 wurde 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (**7d**) (80 mg, 0.53 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (207 mg, 0.79 mmol, 1.5 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Oxo-2-phenylethyl)triphenylphosphoniumylid (228 mg, 0.60 mmol, 1.1 eq) zugegeben, mit 4 mL Dichlormethan verdünnt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 5:6) lieferte ein Gemisch von 1-Phenyldodec-2-en-1,5,8-trion (**135c**) und 1-Phenyldodec-3-en-1,5,8-trion (**135c'**) (*E:Z*  $\approx$  18:1, 67 mg, 0.23 mmol, 44%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.97-7.86 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.62-7.39 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.19-6.99 (m, 2H, H<sub>olef</sub>), 6.92 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.21 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.90 (dd, *J* = 6.9, 1.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.94-2.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.81-2.63 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.52-2.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 209.5, 209.3, 205.2, 198.1, 196.0, 190.3, 139.9, 139.0, 137.4, 136.1, 133.5, 133.1, 132.7, 129.2, 128.7, 128.6, 128.5, 128.2, 46.1, 42.5, 42.3, 41.6, 36.1, 36.0, 35.9, 33.3, 25.85, 25.83, 22.21, 22.19, 13.7 (2C).

**HRMS** (EI):  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$ : 286.1569; gefunden: 286.1588.

**5.7.10** (*E*)-5,8-Dioxododec-2-ensäureethylester (**135b**) und (*E*)-5,8-Dioxododec-3-ensäureethylester (**135b'**)



Nach AAV 2 wurde 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (**7d**) (152 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (288 mg, 1.10 mmol, 1.1 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde (2-Oxo-2-phenylethyl)triphenylphosphoniumylid (385 mg, 1.10 mmol, 1.1 eq) zugegeben, mit 4 mL Dichlormethan verdünnt und für 3d bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 5:6) lieferte ein äquimolares Gemisch von 5,8-Dioxododec-2-ensäureethylester (**135b**) und 5,8-Dioxododec-3-ensäureethylester (**135b'**) (*E*:*Z*  $\approx$  10:1, 110 mg, 0.43 mmol, 43%) als gelbes Öl.

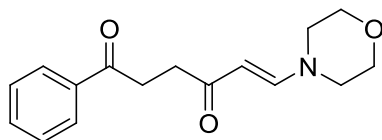
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.01 (dt,  $J$  = 15.7, 7.3 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 6.91 (dt,  $J$  = 16.0, 7.1 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 6.18 (dt,  $J$  = 16.0, 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 5.89 (dt,  $J$  = 15.7, 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 4.23-4.11 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.38 (dd,  $J$  = 7.3, 1.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.23 (dd,  $J$  = 7.1, 1.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.91-2.81 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.77-2.67 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.46 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.22 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 209.5, 209.3, 205.2, 198.1, 169.8, 165.7, 139.7, 138.0, 132.7, 125.0, 61.1, 60.4, 45.6, 42.6, 42.4, 37.7, 36.02, 36.00, 35.9, 33.5, 25.91, 25.89, 22.27, 22.25, 14.2, 14.1, 13.8 (2C).

**HRMS** (EI):  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ : 254.1518; gefunden: 254.1530.

## 5.8 Kondensationen von $\beta$ -Ketoaldehyden mit primären und sekundären Aminen

### 5.8.1 (*E*)-6-Morpholino-1-phenylhex-5-en-1,4-dion (**138c**)



Nach AAV 2 wurde 4-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**7e**) (94 mg, 0.55 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (157 mg, 0.60 mmol, 1.1 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Morpholin (61 mg, 0.70 mmol, 1.3 eq) zugegeben und für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester:Methanol = 20:20:1) lieferte (*E*)-6-Morpholino-1-phenylhex-5-en-1,4-dion (**138c**) (100 mg, 0.37 mmol, 67%) als braunen Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.01-7.97 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.55-7.50 (tt,  $J$  = 7.4, 1.3 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.47 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 7.45-7.41 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 5.26 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 3.70 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.31 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.27 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.83 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

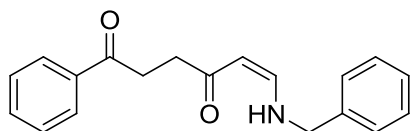
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.5, 196.3, 150.8, 136.9, 132.8, 128.4, 128.0, 96.1, 66.1, 34.9, 33.4.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 233 K):  $\delta$  = 199.6, 196.7, 150.6, 136.0, 133.0, 128.3, 127.9, 94.3, 66.6, 65.4, 52.2, 44.8, 35.6, 33.2.

**IR** (KBr): 1688, 1615, 1442, 1406, 1388, 1357, 1287, 1221, 1173, 1152, 1116, 1070, 1020, 999, 982, 942, 868, 798, 761, 697, 618, 550, 526, 419.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ : 274.1438; gefunden: 274.1435.

### 5.8.2 (*Z*)-6-(Benzylamino)-1-phenylhex-5-en-1,4-dion (**138b**)



a) Nach AAV 2 wurde 4-Phenylcyclohex-3-en-1-on (**7e**) (110 mg, 0.58 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (190 mg, 0.72 mmol, 1.2 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon

gespült und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Benzylamin (100 mg, 0.93 mmol, 1.6 eq) zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester:Methanol = 40:20:1) lieferte (Z)-6-(Benzylamino)-1-phenylhex-5-en-1,4-dion (**138b**) (127 mg, 0.43 mmol, 75%) als braunen Feststoff.

b) (E)-6-Morpholino-1-phenylhex-5-en-1,4-dion (**138c**) (110 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) wurde in 1.5 mL DMSO gelöst, es wurden Benzylamin (50 mg, 0.47 mmol, 1.2 eq) und Molsieb (4 Å) zugegeben und die Mischung wurde für 15 h bei 80 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte (Z)-6-(Benzylamino)-1-phenylhex-5-en-1,4-dion (**138b**) (75 mg, 0.26 mmol, 64%) als braunen Feststoff. Darüber hinaus konnte nicht umgesetztes Startmaterial reisoliert werden.

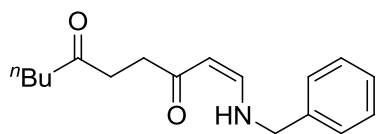
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.93 (bs, 1H, NH), 8.05-7.98 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.55 (tt, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.49-7.41 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.38-7.20 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 6.74 (dd, *J* = 12.8, 7.4 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.15 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.35 (d, *J* = 6.08 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 199.3, 198.2, 152.3, 137.8, 136.9, 132.9, 128.7, 128.5, 128.1, 127.7, 127.2, 93.8, 52.5, 35.3, 33.4.

**IR** (KBr): 3393, 3055, 2901, 1682, 1658, 1594, 1505, 1448, 1394, 1363, 1283, 1241, 1210, 1113, 1017, 1000, 971, 929, 790, 748, 686, 555, 533, 485, 421.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>Na: 316.1308; gefunden: 316.1303.

### 5.8.3 (Z)-1-(Benzylamino)dec-1-en-3,6-dion (**138a**)



Nach AAV 2 wurde 4-Butylcyclohex-3-en-1-on (**7d**) (149 mg, 0.98 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Triphenylphosphin (288 mg, 1.10 mmol, 1.1 eq). Die Lösung wurde für 5 min mit Argon gespült und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Benzylamin (110 mg, 1.03 mmol, 1.0 eq) zugegeben und für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester:Methanol = 40:20:1) lieferte (Z)-1-(Benzylamino)dec-1-en-3,6-dion (**138a**) (111 mg, 0.41 mmol, 42%) als oranges Öl.

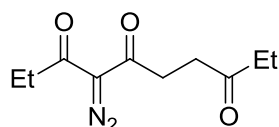
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.88 (bs, 1H, NH), 7.41-7.16 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.70 (dd,  $J$  = 12.8, 7.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 5.06 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 4.34 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.74-2.57 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62-1.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.23 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 210.4, 198.2, 152.2, 137.8, 128.7, 127.6, 127.2, 93.7, 52.5, 42.5, 37.2, 35.1, 25.9, 22.3, 13.8.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ] berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Na}$ : 296.1621; gefunden: 296.1621.

## 5.9 Diazotierungen von Tri- und Tetracarboxylderivaten

### 5.9.1 4-Diazodecan-3,5,8-trion (**139a**)

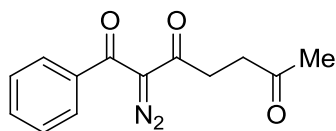


Decan-3,5,8-trion (**98a**) (92 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 3 mit Triethylamin (50 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) und Tosylazid (108 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) in 3 mL Dichlormethan umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte 4-Diazodecan-3,5,8-trion (**139a**) (90 mg, 0.43 mmol, 86%) als gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.05-2.92 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.83-2.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.13 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 209.5, 191.6, 189.8, 83.5, 35.8, 35.6, 34.3, 34.1, 7.9, 7.7.

### 5.9.2 2-Diazo-1-phenylheptan-1,3,6-trion (**139b**)



1-Phenylheptan-1,3,6-trion (**111l**) (270 mg, 1.24 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 3 mit Triethylamin (125 mg, 1.24 mmol, 1.0 eq) und Tosylazid (244 mg, 1.24 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Dichlormethan umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte 2-Diazo-1-phenylheptan-1,3,6-trion (**139b**) (208 mg, 0.85 mmol, 69%) als gelben Feststoff.

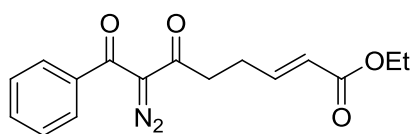
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.67-7.61 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.61-7.53 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.52-7.44 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 3.27-3.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.89-2.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 206.8, 191.9, 185.1, 137.4, 132.6, 128.9, 127.3, 83.2, 37.1, 35.3, 29.8.

**IR** (Film): 2127, 1715, 1653, 1626, 1598, 1358, 1311, 1186, 1162, 886, 784, 718, 706, 657, 474, 421.

**HRMS** (ESI): m/z [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na: 267.0740; gefunden: 267.0740.

### 5.9.3 (*E*)-7-Diazo-6,8-dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**139c**)



(*E*)-6,8-Dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**E-134a**) (154 mg, 0.56 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 3 mit Triethylamin (61 mg, 0.60 mmol, 1.1 eq) und Tosylazid (118 mg, 0.60 mmol, 1.1 eq) in 4 mL Dichlormethan umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 5:2) lieferte (*E*)-7-Diazo-6,8-dioxo-8-phenyloct-2-ensäureethylester (**139c**) (168 mg, 0.56 mmol, 100%) als gelbes Öl.

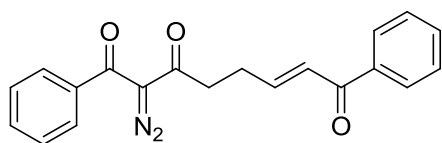
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.67-7.53 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.53-7.44 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.98 (dt, *J* = 15.7, 6.8 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 5.88 (dt, *J* = 15.7, 1.5 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 4.17 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.14 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.60 (qd, *J* = 7.1, 1.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.27 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.8, 184.8, 166.4, 146.9, 137.3, 132.7, 128.9, 127.2, 122.3, 83.2, 60.2, 39.5, 26.4, 14.2.

**IR** (Film): 2122, 1717, 1652, 1600, 1578, 1447, 1369, 1308, 1197, 1095, 1041, 1000, 974, 935, 887, 870, 787, 710, 668.

**HRMS** (ESI): m/z [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na: 323.1002; gefunden: 323.1001.



**5.9.4** (*E*)-2-Diazo-1,8-diphenyloct-6-en-1,3,8-trion (**139d**)

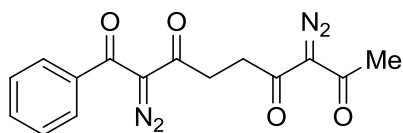
(*E*)-1,8-Diphenyloct-6-en-1,3,8-trion (**134b**) (162 mg, 0.53 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 3 mit Triethylamin (61 mg, 0.60 mmol, 1.1 eq) und Tosylazid (118 mg, 0.60 mmol, 1.1 eq) in 4 mL Dichlormethan umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 5:2) lieferte (*E*)-2-Diazo-1,8-diphenyloct-6-en-1,3,8-trion (**139d**) (109 mg, 0.33 mmol, 62%) als gelben Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.00-7.87 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.71-7.40 (m, 8H, H<sub>Ar</sub>), 7.08 (dt,  $J$  = 15.4, 6.4 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 6.96 (d,  $J$  = 15.4 Hz, 1H, H<sub>olef</sub>), 3.22 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.81-2.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 191.8, 190.6, 184.9, 147.4, 137.8, 137.3, 132.73, 132.66, 129.0, 128.6, 128.5, 127.3, 126.8, 83.3, 39.5, 27.1.

**IR** (KBr): 2121, 1668, 1632, 1445, 1398, 1377, 1322, 1296, 1260, 1067, 1039, 1023, 994, 962, 885, 837, 785, 749, 715, 693, 667, 572, 419.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na: 355.1053; gefunden: 355.1052.

**5.9.5** 2,7-Didiaz-1-phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (**139e**)

Nach AAV 2 wurde 4-(2-Methallyl)-3-phenylcyclohex-3-en-1-on (**108p**) (193 mg, 0.85 mmol, 1.0 eq) in 8 mL Dichlormethan einer Ozonolyse unterzogen. Reduktive Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Trimethylphosphit (0.24 mL, 2.0 mmol, 2.4 eq). Die Mischung wurde in Pentan/Diethylether (2:1, 50 mL) aufgenommen und dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung (jeweils 30 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde nach AAV 3 bei -78 °C mit Triethylamin (182 mg, 1.80 mmol, 2.1 eq) und 4-Nitrophenylsulfonylazid (411 mg, 1.80 mmol, 2.1 eq) in 10 mL Dichlormethan umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) lieferte ein gelbes Öl, das in Chloroform aufgenommen und über Nacht bei 4 °C gelagert wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde

abgetrennt und verworfen. Die überstehende Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und als Rückstand wurde 2,7-Didiaz-1-phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (**139e**) (163 mg, 0.52 mmol, 61%) als gelbes Öl erhalten.

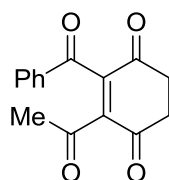
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.67-7.58 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.58-7.51 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.50-7.41 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 3.35-3.27 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.13-3.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 191.6, 189.3, 188.2, 184.9, 137.2, 132.6, 128.8, 127.2, 84.2, 83.2, 35.3, 34.4, 28.4.

**IR** (Film): 2118, 1640, 1358, 1286, 1197, 1021, 961, 935, 902, 864, 785, 704, 663, 610, 532.

**HRMS** (ESI):  $m/z$  [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na: 335.0751; gefunden: 335.0752.

#### 5.9.6 2-Acetyl-3-benzoylcyclohex-2-en-1,4-dion (**140**)



a) 2,7-Didiaz-1-phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (**139e**) (110 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Rh(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (0.8 mg, 3.3 μmol, 1 mol%) wurde zugegeben, die Mischung wurde für 5 min bei 0 °C und anschließend für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Pentan:Essigsäureethylester = 5:2) gereinigt. 2-Acetyl-3-benzoylcyclohex-2-en-1,4-dion (**140**) (16 mg, 0.06 mmol, 18%) wurde als gelbes Öl erhalten.

b) Rh(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (2.0 mg, 8.3 μmol, 2 mol%) wurde in 7 mL Dichlormethan gelöst und bei 55 °C unter Reflux erhitzt. Eine Lösung von 2,7-Didiaz-1-phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (**139e**) (127 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq) in 80 mL Dichlormethan wurde langsam tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung für 30 min bei 55 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) gereinigt. 2-Acetyl-3-benzoylcyclohex-2-en-1,4-dion (**140**) (34 mg, 0.13 mmol, 33%) wurde als gelbes Öl erhalten.

c) Rh(OPiv)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (3.0 mg, 9.3 μmol, 3 mol%) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst und bei 50 °C unter Reflux erhitzt. Eine Lösung von 2,7-Didiaz-1-phenylnonan-1,3,6,8-tetraon (**139e**) (102 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq) in 90 mL Dichlormethan wurde langsam tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung für 30 min bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch

(Pentan:Essigsäureethylester = 2:1) gereinigt. 2-Acetyl-3-benzoylcyclohex-2-en-1,4-dion (**140**) (38 mg, 0.15 mmol, 45%) wurde als gelbes Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.21-8.15 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.72-7.65 (tt, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.59-7.51 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 3.10-3.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.80-2.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

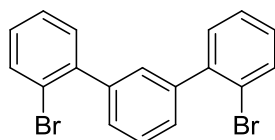
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 203.2, 195.6, 192.0, 188.3, 180.0, 142.0, 134.7, 131.9, 130.8, 128.7, 36.3, 29.1, 28.4.

**IR** (Film): 1713, 1670, 1598, 1448, 1422, 1364, 1339, 1291, 1210, 1138, 1022, 999, 974, 910, 805, 770, 740, 691, 664, 609, 582, 493.

**HRMS** (ESI): *m/z* [M<sup>+</sup>+Na] berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Na: 279.0628; gefunden: 279.0629.

## 5.10 Darstellung von Halogen-substituierten Aromaten mittels Enin-Metathese/Diels-Alder/Oxidation-Sequenzen

### 5.10.1 2,2'-Dibrom-1,1':3',1''-terphenyl (**103a**)



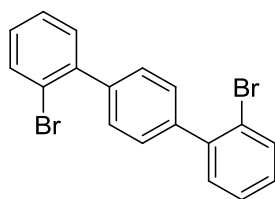
Nach AAV 1 wurden 1-(2-Bromphenyl)-1,3-butadien (312 mg, 1.49 mmol, 1.5 eq) und 2-Bromphenylacetylen (190 mg, 1.05 mmol, 1.0 eq) mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (124 mg, 0.2 mmol, 20 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 40 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (128 mg, 0.4 mmol, 40 mol%) in 2 mL Dichlormethan 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Oxidation mit DDQ (360 mg, 1.59 mmol, 1.5 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan) gemäß AAV 4 lieferte 2,2'-Dibrom-1,1':3',1''-terphenyl (**103a**) (150 mg, 0.39 mmol, 37%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.71 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.57-7.35 (m, 8H, H<sub>Ar</sub>), 7.28-7.18 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.2, 140.7, 133.1, 131.4, 130.5, 128.8, 128.5, 127.6, 127.4, 122.6.

**IR** (Film): 3054, 1582, 1458, 1430, 1251, 1118, 1068, 1023, 945, 905, 799, 751, 706, 660, 552, 486, 448.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Br<sup>81</sup>Br: 387.9285; gefunden: 387.9278.

**5.10.2 2,2''-Dibrom-1,1':4',1''-terphenyl (104a)**

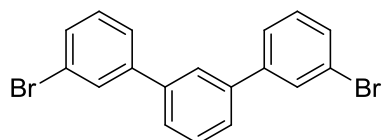
Nach AAV 4 wurde 2-Bromphenylacetylen (272 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq) mit Grubbs II Katalysator (30 mg, 35  $\mu$ mol, 2.3 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit 2-Bromphenylacetylen (190 mg, 1.05 mmol, 1.0 eq), Co(dppe)Br<sub>2</sub> (124 mg, 0.2 mmol, 20 mol%), Zn-Pulver (26 mg, 0.4 mmol, 40 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (128 mg, 0.4 mmol, 40 mol%) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (360 mg, 1.59 mmol, 1.5 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan) gemäß AAV 4 lieferte 2,2''-Dibrom-1,1':4',1''-terphenyl (**104a**) (309 mg, 0.80 mmol, 76%) als farblosen kristallinen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.70 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.50 (s, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.45-7.35 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.27-7.19 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 142.2, 140.2, 133.2, 131.4, 129.0, 128.8, 127.4, 122.6.

**IR** (Film): 2921, 2853, 1457, 1426, 1389, 1246, 1112, 1069, 1022, 1000, 953, 834, 752, 716, 667, 643, 577, 523, 451.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Br<sup>81</sup>Br: 387.9285; gefunden: 387.9295.

**5.10.3 3,3''-Dibrom-1,1':3',1''-terphenyl (103b)**

Nach AAV 1 wurden 1-(3-Bromphenyl)-1,3-butadien (304 mg, 1.45 mmol, 1.4 eq) und 3-Bromphenylacetylen (183 mg, 1.01 mmol, 1.0 eq) mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (69 mg, 0.11 mmol, 11 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 2 mL Dichlormethan 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Oxidation mit DDQ (358 mg, 1.58 mmol, 1.6 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan) gemäß AAV 4 lieferte 3,3''-Dibrom-1,1':3',1''-terphenyl (**103b**) (300 mg, 0.77 mmol, 77%) als leicht gelbes Öl.

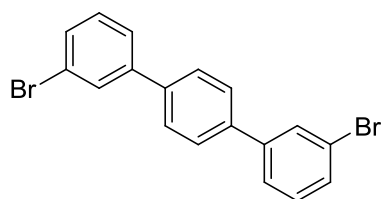
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.78 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.75-7.68 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.60-7.47 (m, 7H, H<sub>Ar</sub>), 7.34 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143.0, 140.5, 130.5, 130.32, 130.26, 129.5, 126.6, 126.0, 125.9, 123.0.

**IR** (Film): 3058, 2922, 2852, 1588, 1557, 1461, 1409, 1381, 1294, 1242, 1170, 1069, 1027, 996, 877, 842, 771, 748, 692, 617, 438.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}^{81}\text{Br}$ : 387.9285; gefunden: 387.9295.

#### 5.10.4 3,3'-Dibrom-1,1':4',1''-terphenyl (**104b**)



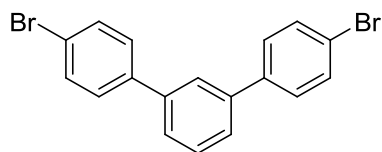
Nach AAV 4 wurde 3-Bromphenylacetylen (217 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) mit Grubbs II Katalysator (31 mg, 37  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit 3-Bromphenylacetylen (183 mg, 1.01 mmol, 1.0 eq),  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (62 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und  $\text{ZnI}_2$  (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (350 mg, 1.54 mmol, 1.5 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 10:1) gemäß AAV 4 lieferte 3,3'-Dibrom-1,1':4',1''-terphenyl (**104b**) (274 mg, 0.71 mmol, 70%) als farblosen Feststoff. Zusätzliches Umkristallisieren aus Chloroform ergab 3,3'-Dibrom-1,1':4',1''-terphenyl (**104b**) (207 mg, 0.53 mmol, 53%) als farblose Kristalle.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.78 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.64 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.56 (ddd,  $J$  = 7.7, 1.6, 1.1 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.50 (ddd,  $J$  = 8.0, 1.9, 1.0 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.33 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.6, 139.2, 130.4, 130.3, 130.1, 127.6, 125.7, 123.0.

**IR** (Film): 1557, 1386, 841, 779, 742, 681, 652, 585, 431.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}^{81}\text{Br}$ : 387.9285; gefunden: 387.9299.

**5.10.5 4,4''-Dibrom-1,1':3',1''-terphenyl (103c)**

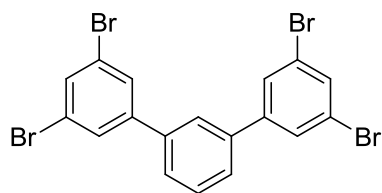
Nach AAV 4 wurde 4-Bromphenylacetylen (198 mg, 1.10 mmol, 1.0 eq) mit Grubbs II Katalysator (25 mg, 29  $\mu$ mol, 2.7 mol%) in 1.5 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit 4-Bromphenylacetylen (192 mg, 1.06 mmol, 1.0 eq), Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (12 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (328 mg, 1.44 mmol, 1.4 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 1:0  $\rightarrow$  10:1) gemäß AAV 4 lieferte einen farblosen Feststoff (320 mg, 0.82 mmol, 78%), der noch leichte Verunreinigungen aufwies. Erneute chromatographische Reinigung ergab 4,4''-Dibrom-1,1':3',1''-terphenyl (**103c**) (290 mg, 0.75 mmol, 70%) als farblosen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.72–7.69 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.62–7.47 (m, 11H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 140.8, 139.9, 132.0, 129.5, 128.8, 126.3, 125.7, 121.8.

**IR** (Film): 1591, 1494, 1464, 1377, 1351, 1244, 1105, 1072, 1001, 833, 783, 695, 517, 445, 412.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Br<sup>81</sup>Br: 387.9285; gefunden: 387.9290.

**5.10.6 3,3'',5,5''-Tetrabrom-1,1':3',1''-terphenyl (103d)**

Nach AAV 4 wurde 3,5-Dibromphenylacetylen (313 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) mit Grubbs II Katalysator (26 mg, 31  $\mu$ mol, 2.6 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit 3,5-Dibromphenylacetylen (260 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq), Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) durchgeführt. Über Nacht wurde die Mischung fest. Abweichend von AAV 4 wurde nicht über Kieselgel filtriert, sondern in Chloroform aufgenommen (100 mL), mit 3 M HCl, Wasser und ges. wässr. NaCl-Lösung (je 50 mL) gewaschen und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Oxidation mit DDQ (360 mg,

1.59 mmol, 1.6 eq) wurde in Chloroform/THF (1:1, 20 mL) durchgeführt. Es wurde erneut in Chloroform aufgenommen (100 mL) und zweimal mit einer Lösung von NaOH/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Wasser (je 10%, 50 mL) und einmal mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographisch gereinigt (Pentan:Dichlormethan = 5:1). Es wurde 3,3'',5,5''-Tetrabrom-1,1':3',1''-terphenyl (**103d**) (248 mg, 0.45 mmol, 45%) als farbloser Feststoff erhalten.

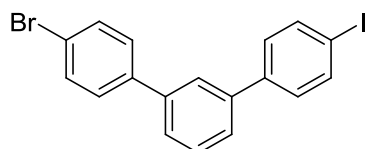
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.71-7.66 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.64-7.62 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.56-7.53 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 144.2, 139.3, 133.0, 129.7, 129.1, 127.2, 125.9, 123.4.

**IR** (Film): 1580, 1544, 1420, 1376, 1354, 1101, 849, 790, 741, 697, 675, 629, 559.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub>: 545.7475; gefunden: 545.7490.

#### 5.10.7 4-Brom-4''-iod-1,1':3',1''-terphenyl (**158**)



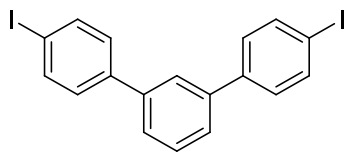
Nach AAV 4 wurde 4-Bromphenylacetylen (202 mg, 1.12 mmol, 1.0 eq) mit Grubbs II Katalysator (22 mg, 26 μmol, 2.3 mol%) in 1.5 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit 4-Iodphenylacetylen (228 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq), Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (12 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (332 mg, 1.46 mmol, 1.5 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 17:1 → 10:1) gemäß AAV 4 lieferte 4-Brom-4''-iod-1,1':3',1''-terphenyl (**158**) (311 mg, 0.71 mmol, 71%) als farblosen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.79 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.71 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.65-7.45 (m, 7H, H<sub>Ar</sub>), 7.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.81, 140.76, 140.4, 139.9, 137.9, 131.9, 129.5, 129.0, 128.8, 126.3, 126.2, 125.6, 121.8, 93.3.

**IR** (Film): 1590, 1494, 1464, 1378, 1352, 1245, 1105, 1069, 1000, 831, 782, 695, 516, 444.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>IBr: 433.9167; gefunden: 433.9172.

**5.10.8 4,4''-Diod-1,1':3',1''-terphenyl (159)**

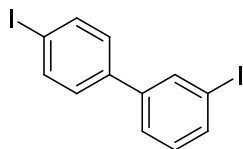
Nach AAV 4 wurde 4-Iodphenylacetylen (228 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) mit Grubbs II Katalysator (20 mg, 24  $\mu$ mol, 2.4 mol%) in 1.5 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit 4-Iodphenylacetylen (228 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq), Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (12 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (360 mg, 1.59 mmol, 1.6 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 10:1) gemäß AAV 4 lieferte 4,4''-Diod-1,1':3',1''-terphenyl (**159**) (368 mg, 0.76 mmol, 76%) als farblosen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.79 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.70 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.58-7.48 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.37 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 140.8, 140.5, 137.9, 129.5, 129.1, 126.2, 125.5, 93.3.

**IR** (Film): 1585, 1493, 1462, 1374, 1350, 1244, 1107, 1062, 996, 829, 783, 692, 515, 440.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>I<sub>2</sub>: 481.9028; gefunden: 481.9031.

**5.10.9 3,4'-Diodbiphenyl (166)**

a) Nach AAV 1 wurde 2-(4-Iodphenyl)-1,3-butadien (260 mg, 1.02 mmol, 1.0 eq) mit Trimethylsilylacetylen (147 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq), Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), Zn-Pulver (13 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) und ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.2 mmol, 20 mol%) in 1.5 mL Dichlormethan umgesetzt. Es wurde über Kieselgel filtriert (Pentan, 250 mL) und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und mit ZnI<sub>2</sub> (1.14 g, 3.57 mmol, 3.5 eq) und einer Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid (5.5 M in Decan, 1.1 mL, 6.05 mmol, 6 eq) versetzt. GC/MS-Analyse zeigte nach einer Stunde vollständige Oxidation zum Aromaten, aber keinen TMS/Iod-Austausch. Die Mischung wurde über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Chromatographische Reinigung (Pentan) des Rückstands lieferte ein Gemisch von (4'-Iodbiphenyl-3-yl)trimethylsilan (**165**) und (4'-Iodbiphenyl-4-yl)trimethylsilan (**165a**) (**165**:**165a**  $\approx$  5.7:1, 218 mg, 0.62 mmol, 62%)

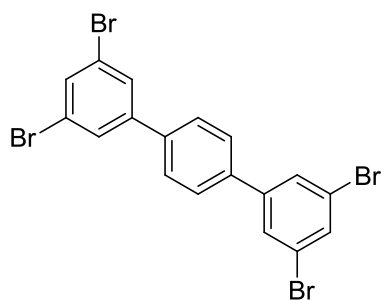


als farbloses Öl. Das Produkt wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung von Iodmonochlorid (1 M in Dichlormethan, 0.65 mL, 0.65 mmol, 1.1 eq) versetzt. Nach einer Stunde wurde über Kieselgel filtriert (Pentan), mit ges. wässr. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels ergab ein Gemisch von 3,4'-Diiodbiphenyl (**166**) und 4,4'-Diiodbiphenyl (**166a**) (**166**:**166a** ≈ 5.7:1, 250 mg, 0.62 mmol, 99%) als farblosen Feststoff, der direkt in der Synthese von 1,1':3',1'':4'',1'''-Quaterphenyl-4,4'''-dicarbonitril (**171**) eingesetzt wurde.

b) Biphenyl-3,4'-diylbis(trimethylsilan) (**169**) (190 mg, 0.54 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung von Iodmonochlorid (1 M in Dichlormethan, 1.2 mL, 1.2 mmol, 2.2 eq) versetzt. Nach einer Stunde wurde über Kieselgel filtriert (Pentan) und es wurde mit ges. wässr. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels ergab 3,4'-Diiodbiphenyl (**166**) (220 mg, 0.54 mmol, 100%) als farblosen Feststoff, der direkt in der Synthese von 1,1':3',1'':4'',1'''-Quaterphenyl-4,4'''-dicarbonitril (**171**) eingesetzt wurde.

## 5.11 Kreuzkupplungen zur Darstellung von Halogen- oder Nitrilsubstituierten Ter-, Quater-, Quinque- und Septiphenyl-Derivaten

### 5.11.1 3,3'',5,5'''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (**104d**)



1,4-Diiodbenzol (250 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (1.05 g, 4.56 mmol, 3.0 eq), Aliquat 336 (zwei Tropfen) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (35 mg, 30 μmol, 2.0 mol%) wurden in 20 mL THF gelöst. 2-(3,5-Dibromphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**149**) (550 mg, 1.52 mmol, 2.0 eq) wurde zugegeben und die Mischung wurde bei 65 °C für 20 gerührt. Ein farbloser Niederschlag hatte sich gebildet. Es wurde in Chloroform (150 mL) aufgenommen, einmal mit 3 M HCl und dreimal mit Wasser (je 50 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand mit Aceton (dreimal 50 mL) und

Dichlormethan/Pentan (1:1, 40 mL) gewaschen, bis DC-Kontrolle einen einzelnen Spot zeigte. Auf diese Weise wurde 3,3'',5,5''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (**104d**) (336 mg, 0.62 mmol, 81%) als blassgelber Feststoff erhalten.

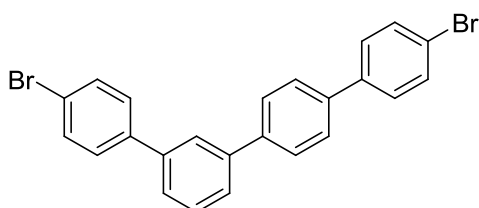
Das Produkt war zu unlöslich, um NMR-Spektren zu erhalten.

$R_f = 0.51$  (Pentan/Dichlormethan = 5 : 1)

**IR** (Film): 1582, 1546, 1518, 1424, 1387, 1108, 888, 848, 823, 769, 739, 678, 587, 511.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{18}H_{10}Br_2^{81}Br_2$ : 545.7475; gefunden: 545.7476.

### 5.11.2 4,4''-Dibrom-1,1':3',1''':4'',1''''-quaterphenyl (**153**)



4-Brom-4''-iod-1,1':3',1''-terphenyl (**158**) (157 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq),  $K_3PO_4 \cdot H_2O$  (410 mg, 1.78 mmol, 5.0 eq) und  $Pd(PPh_3)_4$  (10 mg, 8.7  $\mu$ mol, 2.4 mol%) wurden in 10 mL THF gelöst. 2-(4-Bromphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**160**) (109 mg, 0.39 mmol, 1.1 eq) wurde hinzugefügt und die Mischung wurde bei 60 °C für 24 h gerührt. Die Mischung wurde in Dichlormethan (150 mL), Wasser (50 mL) und 3 M HCl (30 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst, ein gleiches Volumen an Pentan wurde hinzugefügt und die Mischung wurde im Tiefkühlschrank auf -30 °C gekühlt. Der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und säulenchromatographisch (Pentan: Dichlormethan = 10:1  $\rightarrow$  4:1) gereinigt. Es wurde 4,4''-Dibrom-1,1':3',1''':4'',1''''-quaterphenyl (**153**) (60 mg, 0.13 mmol, 36%) als farbloser Feststoff erhalten.

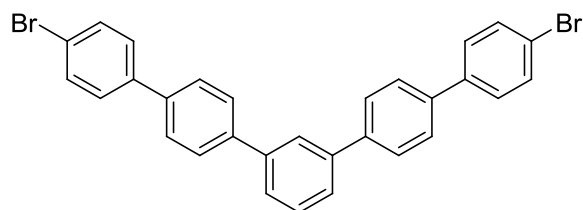
**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.80 (s, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7.72 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.70-7.49 (m, 13H,  $H_{Ar}$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 141.3, 140.7, 140.3, 140.0, 139.5, 139.2, 132.0 (2 zusammenfallende Resonanzen), 129.4, 128.8, 128.6, 127.7, 127.4, 126.4, 126.1, 125.8, 121.8, 121.7.

**IR** (Film): 1586, 1469, 1381, 1074, 1002, 814, 788, 696, 506, 446.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{24}H_{16}Br_2$ : 461.9619; gefunden: 461.9619.

### 5.11.3 4,4''''-Dibrom-1,1':4',1'':3'',1''':4''',1''''-quinquephenyl (**154**)



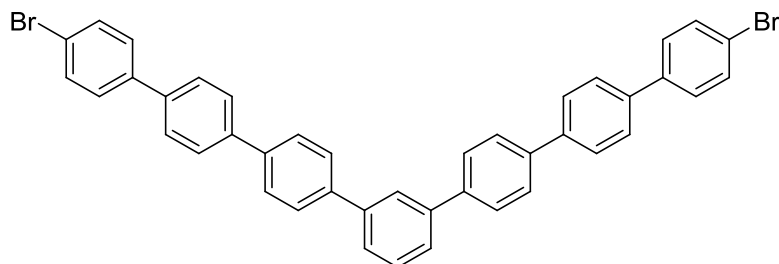
4,4'-Diiod-1,1':3',1''-terphenyl (**159**) (170 mg, 0.35 mmol, 0.5 eq),  $K_3PO_4 \cdot H_2O$  (820 mg, 3.56 mmol, 5.0 eq) und  $Pd(PPh_3)_4$  (15 mg, 13  $\mu$ mol, 1.9 mol%) wurden in 20 mL THF gelöst. 2-(4-Bromphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**160**) (204 mg, 0.70 mmol, 1.0 eq) wurde hinzugefügt und die Mischung wurde bei 60 °C für 3 d gerührt. Ein farbloser Niederschlag hatte sich gebildet und die Mischung wurde in Dichlormethan (150 mL), Wasser (50 mL) und 3 M HCl (30 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Dichlormethan/Pentan (1:1, 40 mL) gewaschen, bis DC-Kontrolle einen einzelnen Spot zeigte. Auf diese Weise wurde 4,4''''-Dibrom-1,1':4',1'':3'',1''':4''',1''''-quinquephenyl (**154**) (180 mg, 0.33 mmol, 95%) als blassgelber Feststoff erhalten.

Das Produkt war zu unlöslich, um NMR-Spektren zu erhalten.

$R_f$  = 0.79 (Dichlormethan)

**IR** (Film): 1582, 1469, 1383, 1209, 1151, 1072, 998, 788, 695, 633, 501, 446.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{30}H_{20}Br^{81}Br$ : 539.9911; gefunden: 539.9919.

**5.11.4 4,4''''-Dibrom-1,1':4',1'':4'',1''':3''',1''':4''',1''':4''',1''':4''',1''':4'''-septiphenyl (155)**


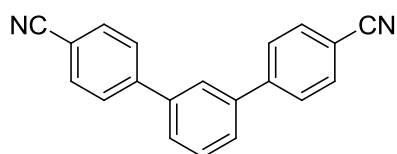
4,4'-Diiod-1,1':3',1''-terphenyl (**159**) (100 mg, 0.21 mmol, 0.5 eq), 2-(4'-Brombiphenyl-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**161**) (162 mg, 0.45 mmol, 1.0 eq), NaO<sup>t</sup>Bu (216 mg, 2.25 mmol, 5.0 eq) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (28 mg, 24 μmol, 5.4 mol%) wurden in 30 mL Toluol gelöst. Die Mischung wurde bei 100 °C für 4 d gerührt. Ein farbloser Niederschlag hatte sich gebildet und es wurde in Dichlormethan (150 mL), Wasser (50 mL) und 3 M HCl (30 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde zweimal mit Wasser (20 mL) extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Dichlormethan/Aceton (1:1, 40 mL) gewaschen, bis DC-Kontrolle einen einzelnen Spot auf der Basislinie zeigte. Auf diese Weise wurde 4,4''''-Dibrom-1,1':4',1'':4'',1''':3''',1''':4''',1''':4''',1''':4''',1''':4'''-septiphenyl (**155**) (141 mg, 0.20 mmol, 97%) als blassgelber Feststoff erhalten.

Das Produkt war zu unlöslich, um NMR-Spektren zu erhalten.

$R_f$  = 0.0 (Dichlormethan)

**IR** (Film): 1591, 1475, 1389, 1257, 1186, 1116, 1077, 1001, 791, 695, 556, 489, 445.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>Br<sup>81</sup>Br: 692.0537; gefunden: 692.0541.

**5.11.5 1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-dicarbonitril (164)**


Benzol-1,3-diboronsäure (83 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), 4-Brombenzonitril (270 mg, 1.48 mmol, 3.0 eq), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (700 mg, 3.04 mmol, 6.0 eq) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (35 mg, 30 μmol, 6 mol%) wurden in 10 mL THF gelöst. Die Mischung wurde bei 75 °C für 22 h gerührt. Es wurde über Kieselgel filtriert (Chloroform/Essigsäureethylester, 10:1, 200 mL) und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung

(Dichlormethan/Pentan: 2:1 → 3:1) lieferte 1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-dicarbonitril (**164**) (110 mg, 0.39 mmol, 78%) als farblosen Feststoff.

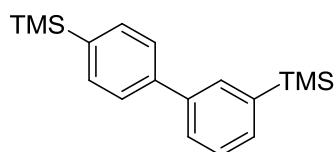
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.86-7.69 (m, 9H, H<sub>Ar</sub>), 7.69-7.57 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.0, 140.2, 132.7, 129.9, 127.8, 127.4, 126.1, 118.7, 111.4.

**IR** (Film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3062, 2223, 1602, 1510, 1477, 1391, 1308, 1259, 1180, 1116, 1014, 907, 844, 794, 732, 698, 608, 562, 516.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: 280.1000; gefunden: 280.0991.

#### 5.11.6 Biphenyl-3,4'-diylbis(trimethylsilan) (**169**)

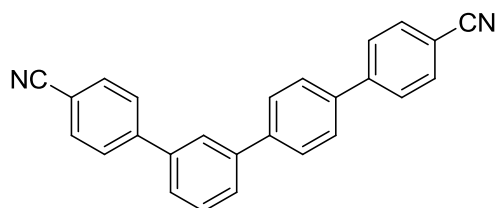


1,3-Diiodbenzol (1.32 g, 4.0 mmol, 1.3 eq) wurde in 25 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und bei −78 °C mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 1.6 mL, 4.0 mmol, 1.3 eq) versetzt. Nach 30 min wurde Chlortrimethylsilan (0.5 mL, 3.9 mmol, 1.3 eq) zugegeben, die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min gerührt. Es wurde erneut auf −78 °C gekühlt und mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 1.6 mL, 4.0 mmol, 1.3 eq) versetzt. Es wurde auf −40 °C erwärmt, ZnBr<sub>2</sub> (1.30 g, 5.8 mmol, 1.9 eq) zugegeben und die Mischung langsam auf 0 °C erwärmt. Bei 0 °C wurde mit 25 mL THF verdünnt und (4-Iodphenyl)trimethylsilan (850 mg, 3.08 mmol, 1.0 eq) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (175 mg, 0.15 mmol, 4.9 mol%) zugegeben. Die Mischung wurde für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde über Kieselgel filtriert (Pentan:Diethylether = 10:1, 250 mL) und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan) lieferte Biphenyl-3,4'-diylbis(trimethylsilan) (**169**) (822 mg, 2.75 mmol, 89%) als farblosen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.74 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.67-7.50 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.45 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 0.37-0.25 (m, 18H, SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.1, 141.0, 140.5, 139.1, 133.8, 132.3, 132.2, 128.1, 127.7, 126.7, -1.1 (2 zusammenfallende Resonanzen).

**IR** (Film): 3054, 3017, 2953, 2894, 1594, 1465, 1404, 1375, 1314, 1247, 1113, 1038, 829, 789, 751, 696, 652, 620, 573, 521, 435, 408.

**5.11.7 1,1':3',1'':4'',1'''-Quaterphenyl-4,4'''-dicarbonitril (171)**

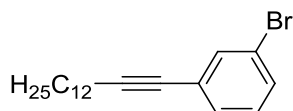
3,4'-Diiodbiphenyl (**166**) (220 mg, 0.54 mmol, 1.0 eq), 4-Cyanophenylboronsäure (195 mg, 1.33 mmol, 2.5 eq),  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (945 mg, 4.10 mmol, 7.6 eq), Brombenzol (70 mg, 0.45 mmol, 0.8 eq) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (30 mg, 26  $\mu\text{mol}$ , 4.8 mol%) wurden in 10 mL THF gelöst. Die Mischung wurde bei 65 °C für 20 h gerührt. Es wurde über Kieselgel filtriert (Chloroform/Essigsäureethylester, 10:1, 200 mL) und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Essigsäureethylester 5:1  $\rightarrow$  4:1 + 10% Dichlormethan) lieferte einerseits ein etwa äquimolares Gemisch von 1,1':3',1'':4'',1'''-Quaterphenyl-4,4'''-dicarbonitril (**171**) mit dem Homokupplungsprodukt Biphenyl-4,4'-dicarbonitril (**172**) (60 mg) und andererseits 1,1':3',1'':4'',1'''-Quaterphenyl-4,4'''-dicarbonitril (**171**) (106 mg, 0.30 mmol, 55%), das eine geringe Verunreinigung durch das Homokupplungsprodukt (ca. 5%) aufwies, als farblose Feststoffe.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.85-7.82 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.81-7.66 (m, 13H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.63-7.58 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.4, 144.9, 141.2, 140.9, 139.9, 138.4, 132.6 (2 zusammenfallende Resonanzen), 129.7, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.3, 126.5, 126.0, 118.83, 118.80, 111.2, 111.1.

**IR** (Film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3056, 2223, 1601, 1475, 1390, 1310, 1254, 1179, 1116, 1005, 908, 827, 794, 734, 698, 652, 610, 557, 476.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [ $\text{M}$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2$ : 356.1313; gefunden: 356.1308.

**5.12 Darstellung alkylsubstituierter Alkynylboronsäureester****5.12.1 1-Brom-3-(tetradec-1-ynyl)benzol (206a)**

3-Bromiodbenzol (2.83 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Tetradec-1-in (1.94 g, 10.0 mmol, 1.0 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0.1 mmol, 1 mol%) und CuI (40 mg, 0.2 mmol, 194

2 mol%) in 25 mL  $\text{NEt}_3$  und 50 mL THF umgesetzt. Es wurde 1-Brom-3-(tetradec-1-ynyl)benzol (**206a**) (3.47 g, 9.9 mmol, 99%) als gelbes Öl erhalten.

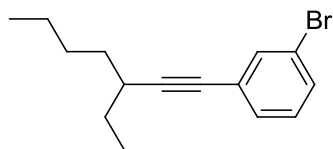
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.54 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.34-7.27 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.42-7.35 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.14 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.39 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.12 (s, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 134.3, 130.6, 130.1, 129.6, 126.2, 122.0, 92.1, 79.2, 31.9, 29.66, 29.64, 29.63, 29.5, 29.3, 29.1, 28.9, 28.6, 22.7, 19.4, 14.1.

**IR** (Film): 2922, 2852, 2229, 1590, 1556, 1467, 1405, 1373, 1242, 1072, 996, 880, 778, 721, 680, 437.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{Br}$ : 348.1453; gefunden: 348.1447.

### 5.12.2 1-Brom-3-(3-ethylhept-1-ynyl)benzol (**206b**)



Durchführung siehe X.x.x 1-Brom-3-(3-ethylheptyl)benzol (**178b**).

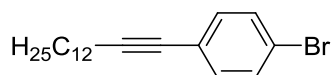
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.55 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.43-7.35 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.14 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.53-2.38 (m, 1H, CH), 1.66-1.23 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.05 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 1H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 134.4, 130.5, 130.1, 129.5, 126.3, 122.0, 95.4, 80.4, 34.4, 34.0, 29.7, 28.1, 22.6, 14.0, 11.8.

**IR** (Film): 2960, 2928, 2862, 2862, 2227, 1589, 1555, 1467, 1405, 1378, 1346, 1240, 1070, 995, 969, 880, 814, 779, 715, 680, 660, 505, 436.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Br}$ : 278.0670; gefunden: 278.0669.

### 5.12.3 1-Brom-4-(tetradec-1-ynyl)benzol (**206c**)



4-Bromiodbenzol (5.66 g, 20.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Tetradec-1-in (3.86 g, 20.0 mmol, 1.0 eq),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (30 mg, 0.13 mmol, 0.7 mol%), Triphenylphosphin (72 mg, 0.27 mmol, 1.4 mol%) und CuI (104 mg, 0.55 mmol, 2.7 mol%) in 30 mL  $\text{HN}^i\text{Pr}_2$  und 30 mL

THF umgesetzt. Es wurde 1-Brom-3-tetradecylbenzol (**208**) (6.98 g, 20.0 mmol, 100%) als leicht gelbes Öl erhalten.

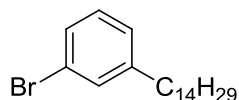
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.39-7.34 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.24-7.18 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.35 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.14 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 133.0, 131.4, 123.0, 121.5, 91.8, 79.5, 31.9, 29.66, 29.65, 29.62, 29.5, 29.4, 29.1, 28.9, 28.6, 22.7, 19.4, 14.1.

**IR** (Film): 2922, 2853, 2233, 1509, 1483, 1460, 1387, 1332, 1261, 1070, 1010, 823, 724, 519.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>Br: 348.1453; gefunden: 348.1462.

#### 5.12.4 1-Brom-3-tetradecylbenzol (**178a**)



a) 3-Bromiodbenzol (2.83 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Tetradec-1-in (1.94 g, 10.0 mmol, 1.0 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (70 mg, 0.1 mmol, 1 mol%) und CuI (40 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) in 25 mL NEt<sub>3</sub> und 50 mL THF umgesetzt. Das erhaltene Produkt wurde nach AAV 6 mit PtO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (60 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) in 100 mL Methanol und 10 mL Toluol unter Wasserstoffatmosphäre (Ballon) hydriert. Es wurde 1-Brom-3-tetradecylbenzol (**178a**) (3.51 g, 9.9 mmol, 99%) als farbloses Öl erhalten.

b) 3-Bromiodbenzol (4.24 g, 15.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Tetradec-1-in (2.92 g, 15.0 mmol, 1.0 eq), Pd(OAc)<sub>2</sub> (34 mg, 0.2 mmol, 1 mol%), Triphenylphosphin (79 mg, 0.3 mmol, 2 mol%) und CuI (29 mg, 0.2 mmol, 1 mol%) in 25 mL HN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> und 50 mL THF umgesetzt. Das erhaltene Produkt wurde nach AAV 6 mit 58 mg (0.2 mmol, 1 mol%) PtO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O in 40 mL Methanol und 10 mL Toluol unter Wasserstoffatmosphäre (8 bar) hydriert. Es wurde 1-Brom-3-tetradecylbenzol (**178a**) (5.06 g, 14.3 mmol, 95%) als farbloses Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.36-7.28 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.17-7.07 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.62-2.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.18 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 1H, CH<sub>3</sub>).

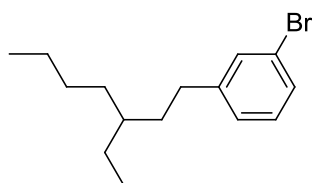
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 145.3, 131.4, 129.8, 128.7, 127.0, 122.3, 35.6, 31.9, 31.2, 29.7 (5C), 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 22.7, 14.1.



**IR** (Film): 2921, 2852, 1594, 1567, 1464, 1373, 1299, 1202, 1072, 997, 880, 846, 774, 720, 690, 669, 434.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{20}H_{33}Br$ : 352.1766; gefunden 352.1774.

#### 5.12.5 1-Brom-3-(3-ethylheptyl)benzol (**178b**)



3-Bromiodbenzol (3.82 g, 13.5 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit 3-Ethylhept-1-in (**177**) (1.67 g, 13.5 mmol, 1.0 eq),  $Pd(OAc)_2$  (20 mg, 0.1 mmol, 1 mol%), Triphenylphosphin (60 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) und CuI (40 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) in 25 mL  $HN^iPr_2$  und 50 mL THF umgesetzt. Das erhaltene Produkt wurde nach AAV 6 mit  $PtO_2 \cdot H_2O$  (80 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) in 30 mL Methanol und 10 mL Toluol unter Wasserstoffatmosphäre (8 bar) hydriert. Es wurde 1-Brom-3-(3-ethylheptyl)benzol (**178b**) (3.49 g, 12.3 mmol, 91%) als farbloses Öl erhalten.

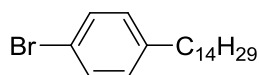
**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.34 (s, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7.31 (dt,  $J$  = 7.1, 1.9 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7.18-7.08 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 2.61-2.50 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.62-1.48 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.42-1.21 (m, 9H,  $CH/CH_2$ ), 0.96-0.83 (m, 6H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 145.7, 131.4, 129.8, 128.6, 127.0, 122.3, 38.6, 35.0, 32.9, 32.7, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 10.8.

**IR** (Film): 2957, 2923, 2860, 1594, 1567, 1464, 1426, 1378, 1204, 1071, 997, 879, 853, 775, 690, 670, 434.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{15}H_{23}Br$ : 282.0983; gefunden 282.0967.

#### 5.12.6 1-Brom-4-tetradecylbenzol (**178c**)



1-Brom-4-(tetradec-1-ynyl)benzol (**206c**) (1.36 g, 3.9 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 6 mit  $PtO_2 \cdot H_2O$  (14 mg, 0.06 mmol, 1.5 mol%) in 22 mL Methanol und 3 mL Toluol unter Wasserstoffatmosphäre (8 bar) hydriert. Es wurde 1-Brom-4-tetradecylbenzol (**178c**) (1.36 g, 3.9 mmol, 99%) als farbloses Öl erhalten.

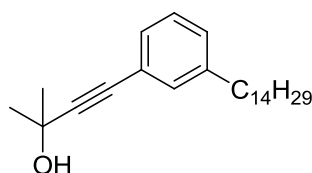
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.45-7.38 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.07 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.64-2.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.20 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 141.8, 131.2, 130.2, 119.2, 35.3, 31.9, 31.3, 29.7 (5C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 2956, 2916, 2847, 1486, 1460, 1403, 1376, 1193, 1117, 1069, 1005, 885, 808, 759, 724, 699, 633, 515, 493, 459.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>Br: 352.1766; gefunden 352.1752.

### 5.12.7 2-Methyl-4-(3-tetradecylphenyl)but-3-in-2-ol (**207a**)



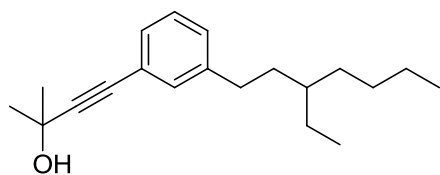
In einem Schlenkrohr wurden Pd(OAc)<sub>2</sub> (79 mg, 0.35 mmol, 5 mol%), Triphenylphosphin (370 mg, 20 mol%) und K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1.80 g, 8.5 mmol, 1.2 eq) in 14 mL DMSO suspendiert. 1-Brom-4-tetradecylbenzol (**178c**) (2.50 g, 7.1 mmol, 1.0 eq), Toluol (2 mL), und 2-Methylbut-3-in-2-ol (883 mg, 10.5 mmol, 1.5 eq) wurden hinzugefügt und die Mischung wurde für 6 h bei 80 °C gerührt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und in Pentan/Diethylether (150 mL, 5:1) und 1 M HCl (70 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit Pentan (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Diethylether = 5:1) lieferte 2-Methyl-4-(3-tetradecylphenyl)but-3-in-2-ol (**207a**) (2.15 g, 6.0 mmol, 85%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.26-7.16 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.12 (ddd,  $J$  = 6.9, 2.0, 1.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.62-2.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (s, 1H, OH), 1.72-1.51 (m, 8H, CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1.38-1.15 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.83 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 143.0, 131.6, 128.9, 128.5, 128.1, 122.5, 93.3, 82.4, 65.6, 35.7, 31.9, 31.5, 31.3, 29.7 (5C), 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 22.7, 14.1.

**IR** (Film, Dichlormethan):  $\tilde{\nu}$  = 3340, 2922, 2853, 1600, 1460, 1368, 1285, 1206, 1161, 970, 937, 896, 790, 722, 694, 666, 565, 510, 404.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O: 356.3079; gefunden 356.3082.

**5.12.8 4-(3-(3-Ethylheptyl)phenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (207b)**

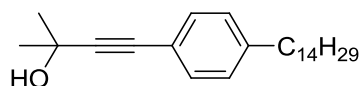
Analog der Synthese von **207a** wurden 1-Brom-4-tetradecylbenzol (**178c**) (3.47 g, 12.3 mmol, 1.0 eq), 2-Methylbut-3-in-2-ol (1.55 g, 18.4 mmol, 1.5 eq), Pd(OAc)<sub>2</sub> (54 mg, 0.33 mmol, 2 mol%), Triphenylphosphin (257 mg, 1.0 mmol, 8 mol%) und K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3.90 g 18.4 mmol, 1.5 eq) in 25 mL DMSO und 5 mL Toluol bei 80 °C umgesetzt. Es wurde 4-(3-(3-Ethylheptyl)phenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (**207b**) (2.67 g, 9.3 mmol, 76%) als gelbes Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.27-7.17 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.12 (dt, J = 6.7, 2.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.59-2.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (s, 1H, OH), 1.62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.59-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.21 (m, 9H, CH/CH<sub>2</sub>), 0.95-0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 143.4, 131.6, 128.9, 128.5, 128.2, 122.5, 93.3, 82.4, 65.6, 38.6, 35.1, 32.9, 32.7, 31.5, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 10.8.

**IR** (Film): 3351, 2958, 2925, 2862, 1600, 1459, 1370, 1285, 1161, 971, 938, 896, 790, 695, 559, 510.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O: 286.2297; gefunden 286.2293.

**5.12.9 2-Methyl-4-(4-tetradecylphenyl)but-3-in-2-ol (207c)**

Analog der Synthese von **207a** wurden 1-Brom-4-tetradecylbenzol (**178c**) (3.88 g, 11.0 mmol, 1.0 eq), 2-Methylbut-3-in-2-ol (1.38 g, 16.4 mmol, 1.5 eq), Pd(OAc)<sub>2</sub> (74 mg, 0.33 mmol, 3 mol%), Triphenylphosphin (346 mg, 1.3 mmol, 12 mol%) und K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3.48 g 16.4 mmol, 1.5 eq) in 30 mL DMSO und 10 mL Toluol bei 80 °C umgesetzt. Es wurde 2-Methyl-4-(4-tetradecylphenyl)but-3-in-2-ol (**207c**) (2.97 g, 8.3 mmol, 76%) als gelber Feststoff erhalten.

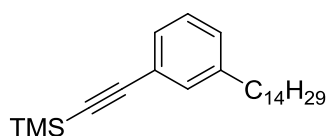
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.33 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.10 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.67-2.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 1H, OH), 1.66-1.52 (m, 8H, CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1.36-1.19 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 143.4, 131.5, 128.3, 119.8, 93.1, 82.3, 65.6, 35.8, 31.9, 31.5, 31.2, 29.65 (5C), 29.56, 29.5, 29.3, 29.2, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3310, 2956, 2916, 2848, 1509, 1463, 1410, 1369, 1277, 1151, 1017, 962, 910, 820, 783, 721, 648, 561, 412.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{25}H_{40}O$ : 356.3079; gefunden 356.3096.

#### 5.12.10 Trimethyl((3-tetradecylphenyl)ethynyl)silan (**208a**)



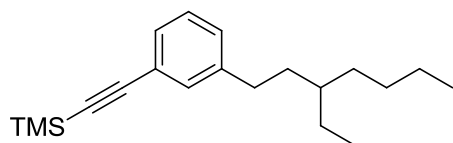
1-Brom-3-tetradecylbenzol (**178a**) (2.83 g, 8.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Trimethylsilylacetylen (882 mg, 9.0 mmol, 1.1 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (112 mg, 0.16 mmol, 2 mol%) und CuI (61 mg, 0.32 mmol, 4.0 mol%) in 17 mL  $NEt_3$  und 8 mL THF bei 80 °C umgesetzt. Nach 20 h wurde geringer Reaktionsfortschritt mittels GC/MS-Kontrolle festgestellt. Die Reaktion wurde abgebrochen und das durch Aufarbeitung nach AAV 5 erhaltene Produkt wurde erneut mit Trimethylsilylacetylen (982 mg, 10.0 mmol, 1.3 eq),  $Pd(PPh_3)_4$  (116 mg, 0.1 mmol, 1.3 mol%) und CuI (61 mg, 0.32 mmol, 4.0 mol%) in 25 mL  $HN^iPr_2$  und 6 mL THF bei 60 °C umgesetzt. Nach 3 d wurde unvollständiger Reaktionsfortschritt mittels GC/MS-Kontrolle festgestellt. Es wurde erneut  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (250 mg, 0.36 mmol, 4.5 mol%) und Trimethylsilylacetylen (700 mg, 7.1 mmol, 0.9 eq) hinzugefügt und für weitere 20 h bei 60 °C gerührt. Nach dieser Zeit konnte vollständiger Reaktionsfortschritt mittels GC/MS-Analyse festgestellt werden. Aufarbeitung nach AAV 5 und Säulenchromatographische Reinigung (Pentan) lieferte Trimethyl((3-tetradecylphenyl)ethynyl)silan (**208a**) (2.66 g, 7.2 mmol, 90%) als gelbes Öl.

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.32-7.26 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.20 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7.12 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 2.62-2.50 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.68-1.52 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.37-1.22 (m, 22H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 0.25 (s, 9H,  $SiMe_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 142.9, 131.9, 129.3, 128.8, 128.1, 122.9, 105.5, 93.5, 35.7, 31.9, 31.3, 29.7 (5C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1, 0.0.

**IR** (Film): 2924, 2854, 2154, 1600, 1466, 1249, 1160, 938, 842, 792, 749, 694, 668, 648.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{25}H_{42}Si$ : 370.3056; gefunden 370.3040.

**5.12.11 ((3-(3-Ethylheptyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (208b)**

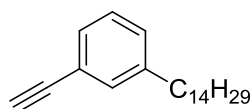
3.64 g (12.8 mmol, 1.0 eq) 1-Brom-3-(3-ethylheptyl)benzol (**178b**) wurden nach AAV 5 mit Trimethylsilylacetylen (1.38 g, 14.0 mmol, 1.1 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (300 mg, 0.26 mmol, 2.0 mol%) und  $\text{CuI}$  (100 mg, 0.52 mmol, 4.1 mol%) in 10 mL  $\text{HN}^i\text{Pr}_2$  und 20 mL THF bei 60 °C umgesetzt. Die Mischung verfärbte sich nach kurzer Zeit schwarz. In einem separaten Schlenkrohr wurden  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (192 mg, 0.5 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphin (10% in Hexan, 2.02 g, 1.0 mmol) in 15 mL  $\text{HN}^i\text{Pr}_2$  auf 60 °C erhitzt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und der Filterkuchen mit 20 mL THF nachgewaschen. Ein Teil der erhaltenen schwarzen Katalysatorlösung (8 mL, 0.11 mmol, 0.8 mol% Pd) wurde zur obigen Reaktionslösung gegeben. Nach 1 d wurde unvollständiger Reaktionsfortschritt (ca. 70%) mittels GC/MS-Kontrolle festgestellt und es wurde mit weiterer Katalysatorlösung (5 mL, 0.07 mmol, 0.6 mol% Pd) und Trimethylsilylacetylen (1.45 g, 14.7 mmol, 1.2 eq) versetzt. Nach weiteren 24 h wurde unvollständiger Reaktionsfortschritt (ca. 98%) mittels GC/MS-Kontrolle festgestellt. Es wurde erneut Katalysatorlösung (1 mL, 0.01 mmol, 0.1 mol% Pd) hinzugefügt und für weitere 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dieser Zeit konnte vollständiger Reaktionsfortschritt mittels GC/MS-Analyse festgestellt werden. Aufarbeitung nach AAV 5 und Säulenchromatographische Reinigung (Pentan) lieferte ((3-(3-Ethylheptyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (**208b**) (3.47 g, 11.5 mmol, 90%) als gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.33-7.26 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.20 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.13 (dt,  $J$  = 7.6, 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.63-2.46 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61-1.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.15 (m, 9H,  $\text{CH}/\text{CH}_2$ ), 0.98-0.80 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.25 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 143.4, 131.9, 129.2, 128.7, 128.1, 122.9, 105.5, 93.6, 38.6, 35.1, 33.0, 32.7, 28.9, 25.8, 23.1, 14.1, 10.8, 0.0.

**IR** (Film): 2958, 2925, 2861, 2154, 1599, 1459, 1378, 1249, 1162, 936, 839, 790, 759, 694, 647, 464.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Si}$ : 300.2273; gefunden 300.2272.

**5.12.12 1-Ethynyl-3-tetradecylbenzol (179a)**

a) 2-Trimethyl((3-tetradecylphenyl)ethynyl)silan (**208a**) (2.65 g, 7.2 mmol, 1.0 eq) wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.07 g, 15.0 mmol, 2.1 eq) in 120 mL Methanol und 80 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und es wurde in Pentan (150 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Es wurde vorsichtig mit 1 M HCl angesäuert, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde einmal mit Pentan (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und über Kieselgel filtriert (Pentan). Entfernen des Lösungsmittels ergab 1-Ethynyl-3-tetradecylbenzol (**179a**) (2.09 g, 7.0 mmol, 97%) als gelbes Öl.

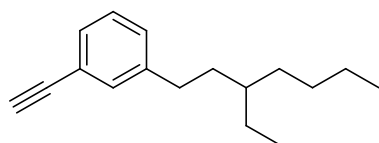
b) 2-Methyl-4-(3-tetradecylphenyl)but-3-in-2-ol (**207a**) (2.15 g, 6.0 mmol, 1.0 eq) wurde mit gepulvertem KOH (1.20 g, 21.3 mmol, 3.6 eq) in 10 mL Toluol für 5 h bei 100 °C umgesetzt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und in Pentan (150 mL) und 1 M HCl (70 mL) aufgenommen. Die Mischung wurde vorsichtig geschüttelt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit Pentan (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und über Kieselgel filtriert (Pentan). Entfernen des Lösungsmittels ergab 1-Ethynyl-3-tetradecylbenzol (**179a**) (1.63 g, 5.4 mmol, 90%) als gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.36-7.29 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.26-7.20 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.16 (dt,  $J$  = 7.6, 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.05 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{sp}}\text{H}$ ), 2.63-2.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.19 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 143.1, 132.1, 129.4, 129.1, 128.2, 121.9, 84.0, 76.6, 35.7, 31.9, 31.3, 29.7 (5C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3309, 2922, 2852, 2109, 1598, 1462, 1373, 1251, 1207, 1087, 895, 846, 790, 721, 694, 644, 606, 528, 462.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}$ : 298.2661; gefunden 298.2665.

**5.12.13 1-Ethynyl-3-(3-ethylheptyl)benzol (179b)**

a) ((3-(3-Ethylheptyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (**208b**) (2.00 g, 6.7 mmol, 1.0 eq) wurden analog der Synthese von **179a** mit  $K_2CO_3$  (2.00 g, 14.5 mmol, 2.2 eq) in 100 mL Methanol und 60 mL Dichlormethan umgesetzt und aufgearbeitet. Es wurde 1-Ethynyl-3-(3-ethylheptyl)benzol (**179b**) (1.45 g, 6.4 mmol, 95%) als gelbes Öl erhalten.

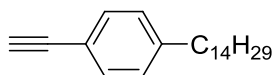
b) 4-(3-(3-Ethylheptyl)phenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (**207b**) (2.67 g, 9.3 mmol, 1.0 eq) wurde analog der Synthese von **179a** mit KOH (1.57 g, 28.0 mmol, 3.0 eq) in 30 mL Toluol bei 100 °C umgesetzt. Es wurde 1-Ethynyl-3-(3-ethylheptyl)benzol (**179b**) (1.94 g, 8.5 mmol, 91%) als gelbes Öl erhalten.

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.36-7.29 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.27-7.14 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 3.06 (s, 1H,  $C_{sp}H$ ), 2.62-2.51 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.62-1.49 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.41-1.20 (m, 9H,  $CH/CH_2$ ), 0.96-0.83 (m, 6H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 143.5, 132.0, 129.4, 129.0, 128.2, 121.9, 84.0, 76.6, 38.6, 35.0, 32.9, 32.7, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 10.8.

**IR** (Film): 3306, 2957, 2924, 2860, 2108, 1599, 1459, 1377, 1210, 1085, 890, 791, 727, 692, 644, 606, 528, 460.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{17}H_{24}$ : 228.1878; gefunden 228.1884.

**5.12.14 1-Ethynyl-4-tetradecylbenzol (179c)**

2-Methyl-4-(4-tetradecylphenyl)but-3-in-2-ol (**207c**) (1.37 g, 3.8 mmol, 1.0 eq) wurde analog der Synthese von **179a** Vorschrift b) mit KOH (672 mg, 12.0 mmol, 3.2 eq) in 20 mL Toluol bei 100 °C umgesetzt. Es wurde 1-Ethynyl-4-tetradecylbenzol (**179c**) (930 mg, 3.1 mmol, 82%) als gelbes Öl erhalten.

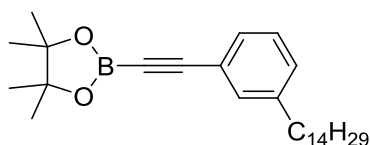
**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.41 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.13 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 3.03 (s, 1H,  $C_{sp}H$ ), 2.67-2.53 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.58 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.40-1.15 (m, 22H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3H,  $CH_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 144.0, 132.0, 128.4, 119.2, 83.9, 76.4, 35.9, 31.9, 31.2, 29.68, 29.66 (4C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 22.7, 14.1.

**IR** (Film, Dichlormethan):  $\tilde{\nu}$  = 3310, 2921, 2852, 2108, 1608, 1505, 1461, 1373, 1210, 1116, 1020, 821, 722, 644, 605, 554, 519, 407.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}$ : 298.2661; gefunden 298.2655.

#### 5.12.15 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105a**)



1-Ethynyl-3-tetradecylbenzol (**179a**) (1.94 g, 6.5 mmol, 1.0 eq) wurden nach AAV 7 mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 2.8 mL, 7.0 mmol, 1.1 eq), 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2.13 mL, 10 mmol, 1.5 eq) und HCl (4 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 2.0 mL, 8.0 mmol, 1.2 eq) in 100 mL THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1:1) umgesetzt. Es wurde ein Gemisch von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105a**) und 1-Ethynyl-3-tetradecylbenzol (**179a**) (**105a**:**179a** = 5 : 1, 2.65 g) als gelbes Öl erhalten, das ohne weitere Aufreinigung in folgenden Schritten eingesetzt wurde.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.39-7.30 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.24-7.14 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.62-2.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30-1.22 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

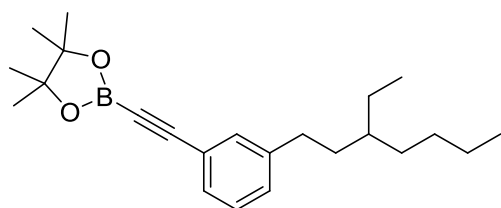
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 143.0, 132.6, 129.8, 129.7, 128.1, 121.6, 84.4, 35.6, 31.9, 31.1, 29.7 (5C), 29.54, 29.46, 29.4, 29.2, 24.7, 22.7, 14.1 (der an den Benzolring gebundene sp-hybridisierte Kohlenstoff ist nicht aufgelöst).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 24.0.

**IR** (Film): 2915, 2850, 2197, 1471, 1343, 1135, 970, 840, 799, 654.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{BO}_2$ :  $m/z$  = 424.3513; gefunden 424.3506.



**5.12.16 2-((3-(3-Ethylheptyl)phenyl)ethynyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**105b**)**

1-Ethynyl-3-(3-ethylheptyl)benzol (**179b**) (912 mg, 4.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 7 mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 2.0 mL, 5.0 mmol, 1.3 eq), 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.1 mL, 5.0 mmol, 1.3 eq) und Bortrifluoriddiethyletherat (710 mg, 5.0 mmol, 1.3 eq) in 100 mL Et<sub>2</sub>O umgesetzt. Es wurde 2-((3-(3-Ethylheptyl)phenyl)ethynyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**105b**) (1.62 g) als gelbes Öl erhalten, das ca. 5% 1-Ethynyl-3-(3-ethylheptyl)benzol (**179b**) enthielt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung in folgenden Schritten eingesetzt.

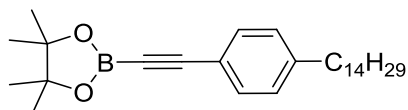
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.37 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.34 (dt,  $J$  = 7.3, 1.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.21 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.34 (dt,  $J$  = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.58-2.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.30-1.23 (m, 9H, CH/CH<sub>2</sub>), 0.94-0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 143.4, 132.6, 129.75, 129.67, 128.2, 121.6, 102.2, 84.4, 38.5, 34.9, 32.8, 32.7, 28.8, 25.7, 24.7, 23.1, 14.1, 10.7.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 22.3.

**IR** (Film): 2961, 2926, 2862, 2195, 1476, 1452, 1380, 1345, 1270, 1231, 1139, 970, 849, 792, 689, 661.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>BO<sub>2</sub>:  $m/z$  = 354.2730; gefunden 354.2719.

**5.12.17 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105c**)**

1-Ethynyl-4-tetradecylbenzol (**179c**) (3.04 g, 10.2 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 7 mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 4.8 mL, 12.0 mmol, 1.2 eq), 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2.5 mL, 12.0 mmol, 1.2 eq) und Bortrifluoriddiethyletherat (1.6 mL 12.0 mmol, 1.2 eq) in 130 mL Et<sub>2</sub>O umgesetzt. Es wurde ein Gemisch von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105c**) und 1-Ethynyl-4-tetradecylbenzol (**179c**) (**105c:179c** = 5 : 1, 4.77 g) als gelber Feststoff erhalten, der ohne weitere Aufreinigung in folgenden Schritten eingesetzt wurde.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.43 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.11 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.61-2.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30-1.22 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 144.7, 132.5, 128.3, 119.0, 102.2, 84.3, 35.9, 31.9, 31.1, 29.65, 29.63, 29.62 (2C), 29.60, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 24.7, 22.6, 14.1.

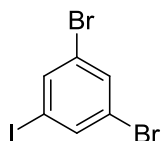
**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 24.2.

**IR** (Film): 3215, 2915, 2849, 2191, 1501, 1465, 1383, 1347, 1318, 1271, 1200, 1134, 965, 841, 812, 719, 680, 656, 569, 544.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{BO}_2$ : 424.3513; gefunden 424.3496.

## 5.13 Darstellung von alkyl- und Brom-substituierten Phenylacetylenen

### 5.13.1 1,3-Dibrom-5-iodbenzol (**181**)



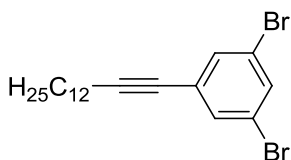
Die Herstellung erfolgte analog einer Literaturvorschrift.<sup>[103]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.80 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.64 (t,  $J$  = 1.7 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 138.5, 133.6, 123.4, 94.4.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[103]</sup> überein.

### 5.13.2 1,3-Dibrom-5-(tetradec-1-ynyl)benzol (**209a**)



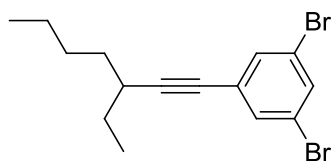
1,3-Dibrom-5-iodbenzol (**181**) (3.16 g, 8.7 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Tetradec-1-in (1.70 g, 8.7 mmol, 1.0 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (100 mg, 0.14 mmol, 1.6 mol%) und (53 mg, 0.28 mmol, 3.2 mol%)  $\text{CuI}$  in 30 mL  $\text{NEt}_3$  und 10 mL THF umgesetzt. Es wurde 1,3-Dibrom-5-(tetradec-1-ynyl)benzol (**209a**) (3.72 g, 8.7 mmol, 100%) als leicht gelbes Öl erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.55 (t,  $J$  = 1.7 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.46 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.38 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.12 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Film): 2922, 2852, 2228, 1579, 1540, 1461, 1426, 1400, 1358, 1247, 1102, 987, 879, 852, 786, 745, 722, 669.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ : 426.0558; gefunden 426.0568.

### 5.13.3 1,3-Dibrom-5-(3-ethylhept-1-ynyl)benzol (**209b**)



1,3-Dibrom-5-iodbenzol (**181**) (2.10 g, 5.8 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit 3-Ethylhept-1-in (720 mg, 5.8 mmol, 1.0 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (45 mg, 64  $\mu\text{mol}$ , 1.1 mol%) und  $\text{CuI}$  (24 mg, 0.13 mmol, 2.2 mol%) in 20 mL  $\text{NEt}_3$  und 15 mL THF umgesetzt. Es wurde 1,3-Dibrom-5-(3-ethylhept-1-ynyl)benzol (**209b**) (2.07 g, 5.8 mmol, 100%) als gelbes Öl erhalten.

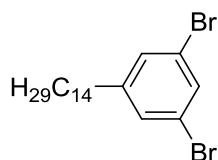
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.47 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.53-2.37 (m, 1H, CH), 1.65-1.26 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97-0.88 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 133.09, 133.07, 127.7, 122.4, 96.9, 79.2, 34.3, 34.0, 29.7, 28.0, 22.6, 14.0, 11.8.

**IR** (Film): 3075, 2959, 2929, 2865, 2224, 1710, 1580, 1540, 1459, 1421, 1377, 1247, 1132, 1102, 981, 854, 743, 667.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ : 357.9755; gefunden 357.9747.

### 5.13.4 1,3-Dibrom-5-tetradecylbenzol (**182a**)



1,3-Dibrom-5-(tetradec-1-ynyl)benzol (**209a**) (3.72 g, 8.7 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 6 mit  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (50 mg, 0.20 mmol, 2.4 mol%) in 90 mL Methanol und 10 mL Toluol unter

Wasserstoffatmosphäre (Ballon) hydriert. Es wurde 1,3-Dibrom-5-tetradecylbenzol (**182a**) (3.69 g, 8.5 mmol, 98%) als farbloses Öl erhalten.

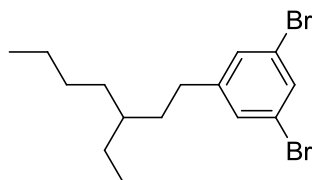
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.47 (t,  $J$  = 1.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.25 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.60-2.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.20 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 146.9, 131.3, 130.3, 122.7, 35.4, 31.9, 31.0, 29.68, 29.65 (3C), 29.62, 29.5, 29.37, 29.36, 29.1, 22.7, 14.1.

**IR** (Film, CHCl<sub>3</sub>): 2922, 2852, 1584, 1553, 1460, 1424, 1369, 1205, 1103, 991, 884, 849, 740, 679.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Br<sup>81</sup>Br: 432.0850; gefunden 432.0859.

#### 5.13.5 1,3-Dibrom-5-(3-ethylheptyl)benzol (**182b**)



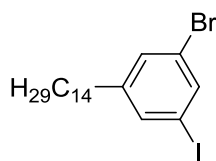
1,3-Dibrom-5-(3-ethylhept-1-ynyl)benzol (**209b**) (6.55 g, 18.3 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 6 mit PtO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (105 mg, 0.43 mmol, 2.3 mol%) in 40 mL Methanol und 10 mL Toluol unter Wasserstoffatmosphäre (8 bar) hydriert. Es wurde 1,3-Dibrom-5-(3-ethylheptyl)benzol (**182b**) (6.26 g, 17.3 mmol, 95%) als farbloses Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.47 (t,  $J$  = 1.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.26 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.63-2.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.19 (m, 9H, CH/CH<sub>2</sub>), 0.99-0.77 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 147.3, 131.2, 130.2, 122.7, 38.6, 34.8, 32.7, 32.6, 28.8, 25.7, 23.1, 14.1, 10.8.

**IR** (Film): 2957, 2923, 2860, 1583, 1552, 1458, 1422, 1377, 1289, 1206, 1102, 1021, 990, 889, 848, 739, 678.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>Br<sup>81</sup>Br: 362.0068; gefunden 362.0068.

**5.13.6 1-Brom-3-iod-5-tetradecylbenzol (183a)**

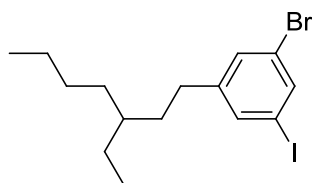
Ein Lösungsmittelgemisch von 190 mL Diethylether/THF (1:1) wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von 1,3-Dibrom-5-tetradecylbenzol (**182a**) (2.82 g, 6.5 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Diethylether/THF (1:1) wurde tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde tropfenweise mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 3.0 mL, 8.0 mmol, 1.2 eq) versetzt und für 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. eine Lösung von Iod (2.16 g, 8.5 mmol, 1.3 eq) in 5 mL THF wurde schnell in einer Portion zugegeben und die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit einer wässrigen Lösung von 10%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und einmal mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (je 50 mL) gewaschen. Es wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan) lieferte 1-Brom-3-iod-5-tetradecylbenzol (**183a**) (3.01 g, 6.3 mmol, 96%) als leicht gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.66 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.28 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.57-2.45 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.18 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93-0.84 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 147.0, 136.8, 136.2, 130.9, 122.7, 94.3, 35.2, 31.9, 31.0, 29.7 (5C), 29.5, 29.4 (2C), 29.1, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 2913, 2846, 1577, 1544, 1462, 1416, 1374, 1201, 1100, 880, 847, 722, 683, 607.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{BrI}$ : 478.0732; gefunden 478.0725.

**5.13.7 1-Brom-3-iod-5-(3-ethylheptyl)benzol (183b)**

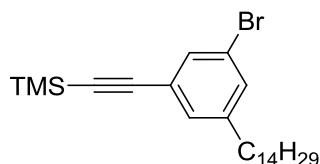
1,3-Dibrom-5-(3-ethylheptyl)benzol (**182b**) (5.46 g, 15.1 mmol, 1.0 eq) wurde nach obiger Vorschrift mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 7.0 mL, 17.5 mmol, 1.2 eq) und Iod (4.95 g, 19.5 mmol, 1.3 eq) in 130 mL THF und 220 mL Diethylether umgesetzt. Es wurde 1-Brom-3-iod-5-(3-ethylheptyl)benzol (**183b**) (6.04 g, 14.8 mmol, 98%) als leicht oranges Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.68 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.48 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.31 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.55-2.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.59-1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.20 (m, 9H), 0.99-0.83 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 147.5, 136.8, 136.1, 130.9, 122.7, 94.3, 38.6, 34.8, 32.6, 32.6, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 10.8.

**IR** (Film): 2953, 2922, 2859, 2158, 1578, 1545, 1458, 1287, 1204, 1100, 994, 886, 848, 759, 722, 679.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>BrI: 407.9950; gefunden 407.9947.

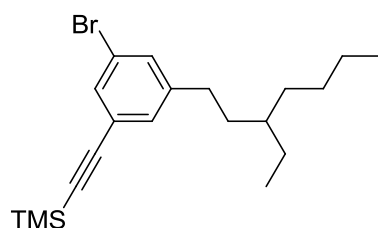
**5.13.8 ((3-Brom-5-tetradecylphenyl)ethynyl)trimethylsilan (210a)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.43 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.27 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.21 (t,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.59-2.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.19 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J$  = 6.70, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.24 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 145.0, 131.9, 131.8, 130.6, 124.7, 121.8, 103.7, 95.2, 35.4, 31.9, 31.1, 29.7 (5C), 29.5, 29.41, 29.36, 29.2, 22.7, 14.1, - 0.1.

**IR** (Film): 2923, 2853, 2158, 1592, 1560, 1461, 1249, 965, 841, 759, 720, 688, 664, 407.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>41</sub><sup>81</sup>BrSi: 450.2140; gefunden 450.2146.

**5.13.9 ((3-Brom-5-(3-ethylheptyl))ethinyl)trimethylsilan (**210b**)**

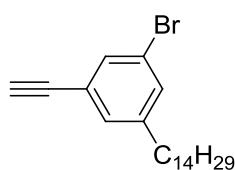
1-Brom-3-iod-5-(3-ethylheptyl)benzol (**183b**) (6.03 g 13.6 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Trimethylsilylacetylen (1.38 mg, 14.0 mmol, 1.0 eq), Pd(OAc)<sub>2</sub> (34 mg, 0.15 mmol, 1.1 mol%), Triphenylphosphin (80 mg, 0.31 mmol, 2.3 mol%) und CuI (60 mg, 0.31 mmol, 2.3 mol%) in 20 mL HN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> und 40 mL THF umgesetzt. Es wurde ((3-Brom-5-(3-ethylheptyl))ethinyl)trimethylsilan (**210b**) (5.14 g, 13.5 mmol, 100%) als gelbes Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.43 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.27 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.21 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.57-2.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.19 (m, 9H, CH/CH<sub>2</sub>), 0.95-0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.25 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 145.4, 131.9, 131.7, 130.5, 124.8, 121.8, 103.6, 95.2, 38.6, 34.9, 32.7, 32.6, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 10.8, - 0.1.

**IR** (Film): 2958, 2925, 2861, 2158, 1593, 1560, 1458, 1378, 1250, 966, 840, 759, 688, 663, 631, 407.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>BrSi: 378.1378; gefunden 378.1383.

**5.13.10 1-Brom-3-ethinyl-5-tetradecylbenzol (**173a**)**

1-Brom-3-iod-5-tetradecylbenzol (**183a**) (3.01 g, 6.3 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 5 mit Trimethylsilylacetylen (638 mg, 6.5 mmol, 1.0 eq), Pd(OAc)<sub>2</sub> (14 mg, 62  $\mu$ mol, 1.0 mol%), Triphenylphosphin (33 mg, 0.13 mmol, 2.1 mol%) und CuI (24 mg, 0.13 mmol, 2.1 mol%) in 20 mL HN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> und 20 mL THF umgesetzt. Das erhaltene Produkt wurde analog der Synthese von **179a** mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.93 g, 14.0 mmol, 2.2 eq) in 100 mL Methanol und 50 mL Dichlormethan umgesetzt und aufgearbeitet. Es wurde 1-Brom-3-ethinyl-5-tetradecylbenzol (**173a**) (2.21 g, 5.9 mmol, 93%) als farbloser Feststoff erhalten.

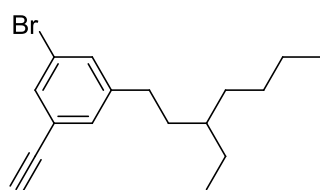
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.45 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.23 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.08 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{sp}}\text{H}$ ), 2.61-2.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.18 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 145.2, 132.1, 132.1, 130.8, 123.7, 121.9, 82.4, 77.9, 35.4, 31.9, 31.0, 29.68, 29.65 (3C), 29.63, 29.5, 29.39, 29.35, 29.1, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3305, 2921, 2852, 1593, 1560, 1461, 1373, 1237, 895, 864, 808, 722, 685, 649, 614, 544.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{Br}$ : 376.1766; gefunden 376.1771.

#### 5.13.11 1-Brom-3-ethinyl-5-(3-ethylheptyl)benzol (**173b**)



((3-Brom-5-(3-ethylheptyl))ethinyl)trimethylsilan (**210b**) (5.65 g, 14.9 mmol, 1.0 eq) wurde analog der Synthese von **179a** mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.15 g, 30.0 mmol, 2.0 eq) in 100 mL Methanol und 200 mL Dichlormethan umgesetzt. Es wurde 1-Ethinyl-3-tetradecylbenzol (**173b**) (4.38 g, 14.2 mmol, 96%) als gelbes Öl erhalten.

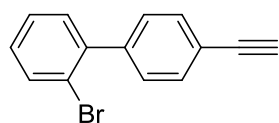
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.45 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 (t,  $J$  = 1.7 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.24 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.08 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{sp}}\text{H}$ ), 2.59-2.44 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.45 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.19 (m, 9H,  $\text{CH}/\text{CH}_2$ ), 0.97-0.80 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 145.6, 132.1, 132.0, 130.8, 123.7, 121.9, 82.3, 78.0, 38.5, 34.8, 32.7, 32.6, 28.8, 25.7, 23.1, 14.1, 10.7.

**IR** (Film): 3302, 2957, 2924, 2860, 1593, 1560, 1459, 1378, 1295, 1239, 1112, 994, 932, 896, 863, 810, 728, 685, 649, 614, 545.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Br}$ : 306.0983; gefunden 306.0988.

#### 5.13.12 2-Brom-4'-ethinylbiphenyl (**189**)





((4-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan (**187**) (1.99 g, 7.9 mmol, 1.0 eq) wurde in 60 mL Diethylether gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 5.0 mL, 12.5 mmol, 1.6 eq) versetzt. Nach 1.5 h wurde auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt,  $\text{ZnBr}_2$  (3.15 g, 14.0 mmol, 1.8 eq) zugegeben und die Mischung langsam auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde mit 20 mL THF verdünnt und 2-Bromiodbenzol (3.93 g, 13.9 mmol, 1.8 eq) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (126 mg, 0.11 mmol, 1.4 mol%) zugegeben. Die Mischung wurde für 2 h bei RT gerührt. GC/MS-Kontrolle zeigte unvollständigen Reaktionsfortschritt an, woraufhin erneut  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (126 mg, 0.11 mmol, 1.4 mol%) zugegeben und für 18 h gerührt wurde. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 mL gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung (je 80 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Pentan). Es wurde ((2'-Brombiphenyl-4-yl)ethinyl)trimethylsilan (1.48 g 4.5 mmol) erhalten, das analog der Synthese von **179a** mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.50 g, 10.9 mmol, 2.4 eq) in 40 mL Dichlormethan und 80 mL Methanol umgesetzt wurde. Es wurde 2-Brom-4'-ethinylbiphenyl (**189**) (1.15 g, 4.5 mmol, 57%) als gelbes Öl erhalten.

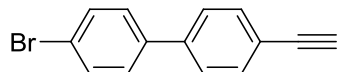
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.68 (dd,  $J$  = 8.0, 1.1 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.56 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.41-7.28 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 (ddd,  $J$  = 7.9, 7.2, 2.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.13 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{sp}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 141.8, 141.5, 133.2, 131.8, 131.1, 129.4, 129.0, 127.4, 122.4, 121.4, 83.4, 77.7.

**IR** (Film): 3288, 3055, 2106, 1917, 1561, 1505, 1463, 1429, 1396, 1245, 1111, 1065, 1024, 1001, 947, 866, 835, 755, 709, 648, 616, 560, 507, 475, 446.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}$ : 255.9888; gefunden 255.9886.

### 5.13.13 4-Brom-4'-ethinylbiphenyl (**186**)

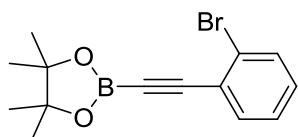


4,4'-Dibrombiphenyl (2.00 g, 6.41 mmol, 1.0 eq) wurde in 40 mL Diethylether/THF (1:1) gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 4.0 mL, 6.4 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 1 h wurde eine Lösung von Iod (1.78 g, 7.0 mmol, 1.1 eq) in 5 mL THF zugegeben und die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (500 mg) und 20 mL  $\text{NEt}_3$  versetzt und es wurde  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (93 mg, 0.13 mmol, 0.13 mmol),

2.1 mol%) und Trimethylsilylacetylen (635 mg, 6.41 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Mischung wurde für 1 h bei RT gerührt. GC/MS-Kontrolle zeigte vollständigen Reaktionsfortschritt an, woraufhin nach AAV 5 aufgearbeitet wurde. Das Produkt wurde analog der Synthese von **179a** mit  $K_2CO_3$  (1.80 g, 13.3 mmol, 2.1 eq) in 30 mL Dichlormethan und 70 mL Methanol umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Pentan). Es wurde 4-Brom-4'-ethinylbiphenyl (**186**) (1.02 g, 4.0 mmol, 62%) als gelbes Öl erhalten.

## 5.14 Darstellung von Brom-substituierten Alkynylboronsäureestern

### 5.14.1 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((2-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174a**)



2-Bromphenylacetylen (**102a**) (725 mg, 4.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 7 mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol, 1.0 eq), 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.05 mL, 5.0 mmol, 1.3 eq) und Methansulfonsäure (0.26 mL, 4.0 mmol, 1.0 eq) in 60 mL Diethylether umgesetzt. Es wurde ein Gemisch von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((2-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174a**) mit 2-Bromphenylacetylen (**102a**) (**174a**:**102a**  $\approx$  4:1, 1.23 g, ca. 80%) als farbloses Öl erhalten.

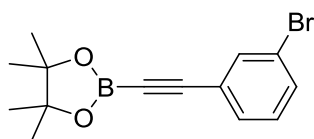
**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.58-7.49 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.23 (td,  $J$  = 7.5, 1.1 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7.18 (td,  $J$  = 7.7, 1.7 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 1.30 (s, 12H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 134.4, 132.4, 130.4, 126.9, 125.7, 124.1, 99.2 (br), 84.5, 24.6.

**$^{11}B$ -NMR** (128 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 24.2.

**IR** (Film): 2980, 2934, 2195, 1468, 1441, 1378, 1341, 1321, 1262, 1205, 1136, 1037, 963, 845, 812, 756, 705, 658, 572, 545, 524, 446.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{14}H_{16}BBro_2$ : 306.0427; gefunden 306.0431.

**5.14.2 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174b**)**

3-Bromphenylacetylen (**102b**) (905 mg, 5.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 7 mit *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 2.0 mL, 5.0 mmol, 1.0 eq), 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.05 mL, 5.0 mmol, 1.0 eq) und Bortrifluoriddiethyletherat (0.63 mL, 5.0 mmol, 1.0 eq) in 70 mL Diethylether umgesetzt. Es wurde ein Gemisch von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174b**) und 3-Bromphenylacetylen (**102b**) (**174b**:**102**  $\approx$  5:1, 1.32 g, 3.8 mmol, 77%) als gelbes Öl erhalten.

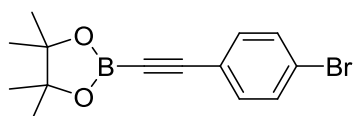
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.67-7.64 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.48 (ddd,  $J$  = 8.1, 1.8, 1.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.43 (dd,  $J$  = 7.8, 1.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 1.31 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 135.1, 132.5, 131.0, 129.7, 123.9, 122.0, 99.8 (br), 84.6, 24.7.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 23.8.

**IR** (Film): 2980, 2196, 1589, 1554, 1472, 1378, 1338, 1266, 1195, 1136, 1071, 967, 881, 847, 784, 675, 656, 571, 515, 437.

**HRMS** (EI):  $m/z$  [ $\text{M}$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BBrO}_2$ : 306.0427; gefunden 306.0407.

**5.14.3 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174c**)**

4-Bromphenylacetylen (**102c**) (1.81 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 7 mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 6.25 mL, 10.0 mmol, 1.0 eq), 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (3.0 mL, 14.0 mmol, 1.4 eq) und Methansulfonsäure (0.65 mL, 10.0 mmol, 1.0 eq) in 120 mL Diethylether umgesetzt. Es wurde 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174c**) (3.07 g, 10.0 mmol, 100%) als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.44 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.36 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 1.30 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 133.8, 131.6, 123.8, 120.8, 100.4 (br), 84.5, 24.6.

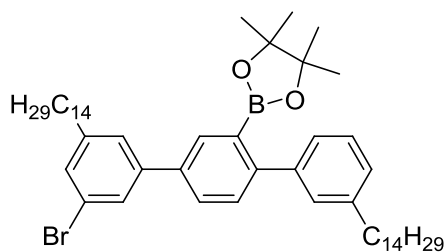
**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 24.1.

**IR** (Film): 2979, 2185, 1478, 1381, 1372, 1328, 1266, 1199, 1167, 1132, 1063, 1008, 964, 893, 845, 822, 764, 656, 534, 511, 455, 417.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{14}H_{16}BBrO_2$ : 306.0427; gefunden 306.0422.

## 5.15 Darstellung von aromatischen Brom-substituierten Boronsäureestern mittels Enin-Metathese/*Diels-Alder*/Oxidation-Sequenzen

### 5.15.1 2-(3''-Brom-3,5''-ditetradecyl-1,1':4'1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106a**)



1-Brom-3-ethinyl-5-tetradecylbenzol (**210a**) (1.04 g, 2.76 mmol, 1.1 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (70 mg, 82  $\mu$ mol, 2.9 mol%) in 5 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (171 mg 0.28 mmol, 11 mol%), Zinkstaub (36 mg, 0.55 mmol, 22 mol%), ZnI<sub>2</sub> (177 mg, 0.55 mmol, 22 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-tetradecylphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105a**) (1.06 g, 2.50 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (700 mg, 3.08 mmol, 1.2 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 5:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(3''-Brom-3,5''-ditetradecyl-1,1':4'1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106a**) (970 mg, 1.17 mmol) und 2-(3-Brom-3'',5-ditetradecyl-1,1':3'1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107a**) (384 mg, 0.46 mmol) als gelbe Öle. Gesamtausbeute: 1.35 g (1.63 mmol, 65%,  $m:p$  = 1.0:2.5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.85 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.63-7.59 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.44 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.36 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.32-7.27 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.25-7.22 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.17 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.65 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.71-1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.24 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

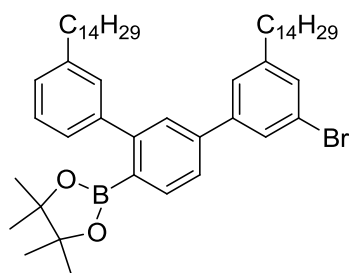
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 147.3, 145.5, 142.9, 142.6, 142.3, 137.8, 132.9, 130.0, 129.6, 129.2, 128.7, 127.7, 127.5, 127.0, 126.4, 126.1, 122.6, 83.8, 36.0, 35.8, 31.9 (2C), 31.38, 31.35, 29.7 (10C), 29.61, 29.57, 29.54, 29.48, 29.46, 29.35 (2C), 29.28, 24.6, 22.7 (2C), 14.1 (2C).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 31.4.

**IR** (Film): 2958, 2917, 2849, 1599, 1569, 1466, 1441, 1379, 1342, 1307, 1268, 1143, 1108, 1078, 964, 860, 838, 794, 720, 702, 678, 631, 588.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{BBrO}_2$ : 826.5435; gefunden 826.5430.

### 5.15.2 2-(3-Brom-3'',5-ditetradecyl-1,1':3'1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107a**)



1-Brom-3-ethinyl-5-tetradecylbenzol (**210a**) (755 mg, 2.00 mmol, 1.1 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (40 mg, 47  $\mu\text{mol}$ , 2.5 mol%) in 2.5 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit  $\text{Co}(\text{py-imin-Mes})\text{Br}_2$  (88 mg, 0.20 mmol, 11 mol%), Zinkstaub (26 mg, 0.40 mmol, 22 mol%),  $\text{ZnI}_2$  (128 mg, 0.40 mmol, 22 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-tetradecylphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105a**) (742 mg, 1.75 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (480 mg, 2.11 mmol, 1.2 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 5:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(3''-Brom-3,5''-ditetradecyl-1,1':4'1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106a**) (80 mg, 0.10 mmol) und 2-(3-Brom-3'',5-ditetradecyl-1,1':3'1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107a**) (744 mg, 0.90 mmol) als gelbe Öle. Gesamtausbeute: 824 mg (1.00 mmol, 57%,  $m:p$  = 9.0:1.0).

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.80 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.61 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.57 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.53 (dd,  $J$  = 7.7, 1.7 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.37 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.34-7.30 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.28-7.25 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.19 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.71-2.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44-1.25 (m, 44H,  $\text{CH}_2$ ), 1.23 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

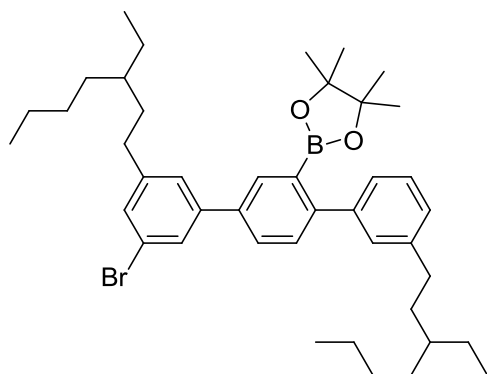
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 148.6, 145.6, 143.0, 142.9, 142.2, 141.4, 135.0, 130.4, 129.3, 127.8, 127.7, 127.5, 127.0, 126.4, 126.1, 124.8, 122.7, 83.7, 36.0, 35.8, 31.9 (2C), 31.4, 31.3, 29.68 (5C), 29.65 (4C), 29.62 (2C), 29.55 (2C), 29.47, 29.46, 29.35 (2C), 29.29, 24.6, 22.7 (2C), 14.1 (2C).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 32.1.

**IR** (Film): 2922, 2852, 1599, 1567, 1545, 1461, 1376, 1345, 1313, 1264, 1143, 1091, 1040, 963, 796, 705, 671.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{BBrO}_2$ : 826.5435; gefunden 826.5449.

**5.15.3** 2-(3''-Brom-3,5''-bis(3-ethylheptyl)-1,1':4'1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106b**)



1-Brom-3-iod-5-(3-ethylheptyl)benzol (**173b**) (463 mg, 1.51 mmol, 1.5 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (30 mg, 35  $\mu\text{mol}$ , 2.3 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (63 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (14 mg, 0.20 mmol, 20 mol%),  $\text{ZnI}_2$  (64 mg, 0.40 mmol, 20 mol%) und 2-((3-(3-Ethylheptyl)phenyl)ethinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**105b**) (355 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (340 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 4:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(3''-Brom-3,5''-bis(3-ethylheptyl)-1,1':4'1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106b**) (413 mg, 0.60 mmol) und 2-(3-Brom-3'',5-bis(3-ethylheptyl)-1,1':3'1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107b**) (147 mg, 0.21 mmol) als gelbe Öle. Gesamtausbeute: 560 mg (0.81 mmol, 81%,  $m:p$  = 1.0:2.8).

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.86 (t,  $J$  = 1.9 Hz, 1H), 7.65-7.58 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.37 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.34-7.27 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.26-7.22 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.21-

7.15 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.69-2.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.69-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.26 (m, 18H, CH/CH<sub>2</sub>), 1.24 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.95-0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

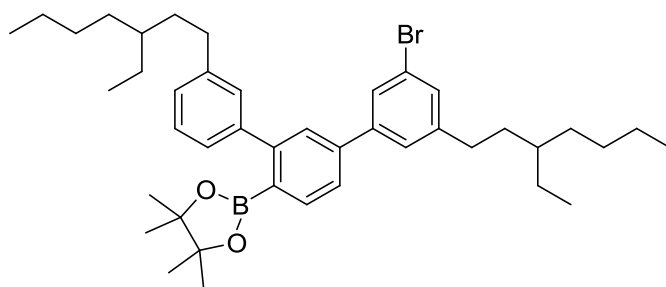
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 147.3, 145.9, 143.0, 142.64, 142.63, 137.8, 132.9, 130.0, 129.6, 129.1, 128.7, 127.8, 127.5, 127.0, 126.4, 126.1, 122.7, 83.8, 38.8, 38.6, 35.1 (2C), 33.2, 33.1, 32.8, 32.7, 28.9 (2C), 25.81, 25.76, 24.6, 23.1 (2C), 14.1 (2C), 10.8 (2C).

<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 33.4.

IR (Film): 2957, 2924, 2860, 1599, 1566, 1456, 1380, 1343, 1310, 1266, 1213, 1143, 1109, 1079, 1031, 964, 896, 856, 835, 787, 699, 634, 593.

HRMS (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>BBrO<sub>2</sub>: 686.3870; gefunden 686.3875.

#### 5.15.4 2-(3-Brom-3'',5-bis(3-ethylheptyl)-1,1':3'1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107b**)



1-Brom-3-iod-5-(3-ethylheptyl)benzol (**173b**) (460 mg, 1.50 mmol, 1.5 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (25 mg, 29 µmol, 2.0 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (66 mg, 0.15 mmol, 15 mol%), Zinkstaub (20 mg, 0.30 mmol, 30 mol%), ZnI<sub>2</sub> (96 mg, 0.30 mmol, 30 mol%) und 2-((3-(3-Ethylheptyl)phenyl)ethinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**105b**) (354 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (387 mg, 1.70 mmol, 1.7 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 4:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(3''-Brom-3,5''-bis(3-ethylheptyl)-1,1':4'1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106b**) (33 mg, 0.05 mmol) und 2-(3-Brom-3'',5-bis(3-ethylheptyl)-1,1':3'1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107b**) (364 mg, 0.53 mmol) als gelbe Öle. Gesamtausbeute: 397 mg (0.58 mmol, 58%, *m:p* = 11.0:1.0).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.79 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.59 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.56 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.52 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.36 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.35-7.28 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.26-7.23 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.22-7.17 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.69-2.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.68-

1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.24 (m, 18H, CH/CH<sub>2</sub>), 1.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.96-0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

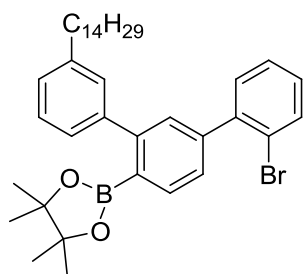
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 148.6, 146.0, 143.0, 142.9, 142.6, 141.4, 135.0, 130.3, 129.2, 127.83, 127.76, 127.5, 127.0, 126.4, 126.1, 124.8, 122.7, 83.7, 38.8, 38.6, 35.1 (2C), 33.2, 33.1, 32.75, 32.67, 28.9 (2C), 25.8, 25.7, 24.6, 23.13, 23.10, 14.1 (2C), 10.83, 10.79.

<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 33.5.

IR (Film): 2957, 2924, 2861, 1598, 1568, 1457, 1377, 1345, 1313, 1269, 1215, 1142, 962, 860, 829, 793, 756, 703, 671, 577, 525, 461, 429.

HRMS (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>BBrO<sub>2</sub>: 686.3870; gefunden 686.3966.

#### 5.15.5 2-(2-Brom-3''-tetradecyl-1,1':3',1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107e**)



1-Brom-2-ethynylbenzol (**102a**) (152 mg, 0.84 mmol, 1.1 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (17 mg, 20 μmol, 2.4 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.10 mmol, 13 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 25 mol%), ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.20 mmol, 25 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105a**) (340 mg, 0.8 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (346 mg, 1.52 mmol, 1.9 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 3:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(2''-Brom-3-tetradecyl-1,1':4',1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106e**) (23 mg, 0.04 mmol) und 2-(2-Brom-3''-tetradecyl-1,1':3',1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107e**) (190 mg, 0.30 mmol) als gelbe Öle. Gesamtausbeute: 213 mg (0.34 mmol, 42%, *m:p* = 8.3:1.0).

2-(2''-Brom-3-tetradecyl-1,1':4',1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106e**):

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.71 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.70-7.65 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.52 (dd, *J* = 7.9, 2.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.43 (d, *J* = 7.95 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.41-7.34 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.34-



7.26 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.24-7.14 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.70-2.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.22 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 147.0, 142.8, 142.4, 142.2, 138.9, 135.1, 133.1, 131.4, 131.0, 129.3, 128.6, 128.6, 127.7, 127.3, 127.0, 126.5, 122.8, 83.7, 36.1, 31.9, 31.4, 29.68$  (4C), 29.65, 29.61, 29.54, 29.47, 29.35, 24.6, 22.7, 14.1.

<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 34.6$ .

IR (Film): 2923, 2852, 1601, 1554, 1464, 1435, 1391, 1369, 1343, 1310, 1269, 1246, 1214, 1142, 1113, 1077, 1024, 962, 908, 841, 794, 756, 731, 708, 677, 599, 523, 449.

HRMS (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>BBrO<sub>2</sub>: 630.3244; gefunden 630.3234.

2-(2-Brom-3''-tetradecyl-1,1':3',1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (107e):

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 7.78$  (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.67 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H H<sub>Ar</sub>), 7.45-7.42 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.39 (dd,  $J = 7.6, 1.6$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.37-7.33 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.32-7.24 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.23-7.13 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.69-2.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.24 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

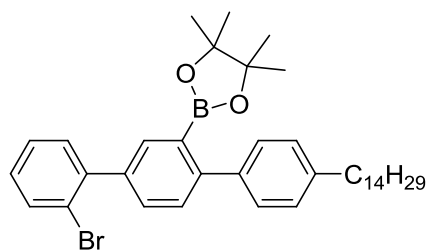
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 147.5, 142.9, 142.6, 142.4, 142.2, 134.1, 133.1, 131.3, 130.1, 129.3, 128.8, 127.7, 127.3, 127.1, 126.9, 126.5, 122.5, 83.7, 36.0, 31.9, 31.4, 29.67$  (5C), 29.61, 29.54, 29.48, 29.35, 24.6, 22.7, 14.1.

<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 33.5$ .

IR (Film): 2923, 2852, 1603, 1543, 1503, 1462, 1373, 1345, 1312, 1268, 1214, 1142, 1091, 1043, 1021, 962, 895, 857, 830, 794, 754, 708, 669, 629, 578, 523, 450.

HRMS (EI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>BBrO<sub>2</sub>: 630.3244; gefunden 630.3256.

#### 5.15.6 2-(2''-Brom-4-tetradecyl-1,1':4',1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (106c)



1-Brom-2-ethinylbenzol (102a) (1.01 g, 5.58 mmol, 1.3 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (77 mg, 91  $\mu$ mol, 1.6 mol%) in 5 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 30 min

wurde unvollständiger Reaktionsfortschritt mittels GC/MS-Analyse nachgewiesen. Es wurden erneut Grubbs II Katalysator (25 mg 29  $\mu$ mol, 0.5 mol%) zugegeben und eine weitere Stunde bei 60 °C unter Ethenatmosphäre gerührt. Nach dieser Zeit konnte vollständiger Umsatz nachgewiesen werden. Die Cycloaddition wurde mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (310 mg, 0.50 mmol, 12 mol%), Zinkstaub (65 mg, 1.00 mmol, 24 mol%), ZnI<sub>2</sub> (320 mg, 1.00 mmol, 24 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105c**) (1.79 g, 4.21 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (1.25 g, 5.50 mmol, 1.3 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 3:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(2'-Brom-4-tetradecyl-1,1':4',1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106c**) (990 mg, 1.57 mmol) als gelben Feststoff und 2-(2-Brom-4''-tetradecyl-1,1':3',1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107c**) (153 mg, 0.24 mmol) als gelbes Öl. Gesamtausbeute: 1.14 g (1.81 mmol, 43%, *m:p* = 1.0:6.5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.72 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.69 (dd, *J* = 7.9, 0.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.53 (dd, *J* = 7.9, 2.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.45 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.42-7.34 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.24-7.18 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 2.68 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

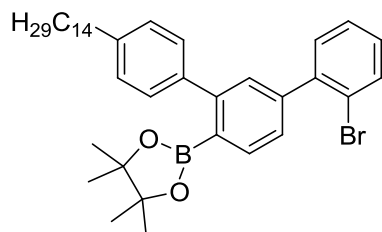
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 146.8, 142.4, 141.6, 140.1, 138.8, 135.1, 133.1, 131.4, 131.0, 129.0, 128.7, 128.4, 127.9, 127.3, 122.7, 83.8, 35.6, 31.9, 31.5, 29.68 (4C), 29.65 (2C), 29.57, 29.4, 29.2, 24.6, 22.7, 14.1.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 32.6.

**IR** (Film): 2971, 2918, 2850, 1602, 1554, 1519, 1467, 1393, 1343, 1304, 1248, 1214, 1143, 1077, 1021, 963, 914, 840, 756, 721, 681, 649, 606, 555, 447, 406.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>BBrO<sub>2</sub>: 630.3244; gefunden 630.3252.

#### 5.15.7 2-(2-Brom-4''-tetradecyl-1,1':3',1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107c**)



1-Brom-2-ethynylbenzol (**102a**) (815 mg, 4.50 mmol, 1.6 eq) wurden nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (50 mg, 59  $\mu$ mol, 1.3 mol%) in 5 mL Dichlormethan umgesetzt. Die

222

Cycloaddition wurde mit Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (198 mg, 0.45 mmol, 16 mol%), Zinkstaub (58 mg, 0.89 mmol, 31 mol%), ZnI<sub>2</sub> (294 mg, 0.92 mmol, 32 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105c**) (1.22 g, 2.89 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (950 mg, 4.19 mmol, 1.4 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 3:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(2''-Brom-4-tetradecyl-1,1':4',1''-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106c**) (75 mg, 0.12 mmol) als gelben Feststoff und 2-(2-Brom-4''-tetradecyl-1,1':3',1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107c**) (759 mg, 1.20 mmol) als gelbes Öl. Gesamtausbeute: 834 mg (1.32 mmol, 46%, *m:p* = 10.0:1.0).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.67 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.45 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.42-7.33 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 7.23-7.16 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 2.66 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.71-1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

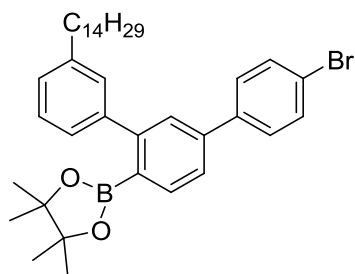
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 147.2, 142.6, 142.4, 141.6, 140.2, 134.1, 133.1, 131.3, 129.9, 129.0, 128.7, 127.9, 127.3, 127.0, 122.5, 83.7, 35.6, 31.9, 31.5, 29.68 (4C), 29.65 (2C), 29.56, 29.3, 29.2, 24.6, 22.7, 14.1.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 32.9.

**IR** (Film, Dichlormethan):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 2852, 1604, 1498, 1462, 1345, 1312, 1268, 1213, 1142, 1091, 1061, 1031, 961, 902, 835, 755, 726, 670, 629, 572, 534, 450.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>BBrO<sub>2</sub>: 630.3244; gefunden 630.3236.

#### 5.15.8 2-(4-Brom-3''-tetradecyl-1,1':3',1''-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107f**)



1-Brom-4-ethynylbenzol (**102c**) (140 mg, 0.77 mmol, 1.1 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (18 mg, 21  $\mu$ mol, 2.4 mol%) in 1 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(py-imin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.10 mmol, 14 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 29 mol%), ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.20 mmol, 29 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-

2-((3-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105a**) (297 mg, 0.7 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (346 mg, 1.52 mmol, 2.2 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 3:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(4"-Brom-3-tetradecyl-1,1':4',1"-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106f**) (22 mg, 0.03 mmol) und 2-(4-Brom-3"-tetradecyl-1,1':3',1"-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107f**) (189 mg, 0.30 mmol) als gelbe Öle. Gesamtausbeute: 211 mg (0.33 mmol, 47%, *m:p* = 8.6:1.0).

2-(4"-Brom-3-tetradecyl-1,1':4',1"-terphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106f**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.87 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.62 (dd, *J* = 8.0, 2.1 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.60-7.48 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.33-7.27 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.26-7.21 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.19-7.14 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.72-2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.23 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 147.2, 142.6, 142.3, 139.9, 137.7, 132.8, 131.8, 129.6, 129.2, 128.8, 128.5, 127.7, 127.0, 126.4, 121.4, 83.8, 36.0, 31.9, 31.4, 29.7 (5C), 29.6, 29.5, 29.45, 29.35, 24.6, 22.7, 14.1.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 31.2.

**IR** (Film): 2958, 2918, 2850, 1599, 1548, 1469, 1413, 1377, 1342, 1312, 1268, 1215, 1143, 1108, 1077, 1043, 1007, 964, 885, 861, 817, 794, 759, 711, 677, 636, 587, 508.

**HRMS** (EI): berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>BBrO<sub>2</sub>: *m/z* = 630.3244; gefunden 630.3237.

2-(4-Brom-3"-tetradecyl-1,1':3',1"-terphenyl-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107f**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.59-7.48 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.34-7.27 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.26-7.21 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.21-7.15 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.70-2.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.23 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

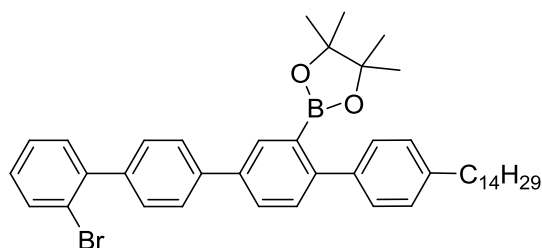
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 148.6, 142.9, 142.2, 141.4, 139.9, 135.1, 131.9, 129.2, 128.8, 127.7, 127.6, 127.0, 126.4, 124.6, 121.8, 83.7, 36.0, 31.9, 31.4, 29.68 (4C), 29.65, 29.61, 29.5, 29.5, 29.3, 24.6, 22.7, 14.1.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 31.6.

**IR** (Film): 2982, 2919, 2850, 1604, 1503, 1470, 1410, 1375, 1345, 1313, 1268, 1212, 1139, 1111, 1088, 1043, 1005, 961, 896, 856, 809, 714, 672, 575, 538, 507.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>BBrO<sub>2</sub>: 630.3244; gefunden 630.3240.

**5.15.9** 2-(2''''-Brom-4-tetradecyl-1,1':4',1'':4'',1''''-quaterphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106d**)



2-Brom-4'-ethynylbiphenyl (**189**) (391 mg, 1.52 mmol, 1.4 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (20 mg, 24  $\mu$ mol, 1.5 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (80 mg, 0.13 mmol, 12 mol%), Zinkstaub (17 mg, 0.26 mmol, 24 mol%), ZnI<sub>2</sub> (115 mg, 0.36 mmol, 34 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105c**) (455 mg, 1.07 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (340 mg, 1.50 mmol, 1.4 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 2.5:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(2''''-Brom-4-tetradecyl-1,1':4',1'':4'',1''''-quaterphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106d**) (445 mg, 0.65 mmol) als gelben Feststoff und 2-(2''''-Brom-4-tetradecyl-1,1':3',1'':4'',1''''-quaterphenyl-6'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107d**) (204 mg, 0.29 mmol) als gelbes Öl. Gesamtausbeute: 649 mg (0.92 mmol, 86%, *m:p* = 1.0:2.2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.99 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.76-7.72 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.40-7.36 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.24-7.19 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 2.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

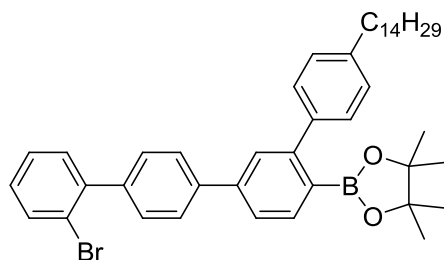
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 146.7, 142.3, 141.7, 140.2, 140.1, 139.9, 138.3, 133.2, 133.1, 131.3, 129.7, 129.4, 128.9, 128.7 (2C), 127.9, 127.4, 126.7, 122.7, 83.8, 35.6, 31.9, 31.6, 29.69 (4C), 29.66 (2C), 29.6, 29.4, 29.2, 24.7, 22.7, 14.1.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 32.4.

**IR** (Film): 2959, 2915, 2848, 1602, 1554, 1520, 1465, 1412, 1375, 1345, 1310, 1269, 1245, 1212, 1139, 1080, 1024, 1002, 960, 913, 835, 820, 754, 678, 645, 603, 527, 484, 449, 413.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>BBrO<sub>2</sub>: 706.3557; gefunden 706.3564.

**5.15.10** 2-(2'''-Brom-4-tetradecyl-1,1':3',1'':4'',1'''-quaterphenyl-6'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107d**)



2-Brom-4'-ethynylbiphenyl (**189**) (242 mg, 0.94 mmol, 1.2 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (15 mg, 18  $\mu$ mol, 1.9 mol%) in 2 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(pyimin-Mes)Br<sub>2</sub> (44 mg, 0.10 mmol, 13 mol%), Zinkstaub (13 mg, 0.20 mmol, 25 mol%), ZnI<sub>2</sub> (64 mg, 0.20 mmol, 25 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-tetradecylphenyl)ethynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**105c**) (340 mg, 0.80 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (240 mg, 1.06 mmol, 1.3 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 2.5:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(2'''-Brom-4-tetradecyl-1,1':4'',1'':4'',1'''-quaterphenyl-2'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106d**) (18 mg, 25  $\mu$ mol) als gelben Feststoff und 2-(2'''-Brom-4-tetradecyl-1,1':3',1'':4'',1'''-quaterphenyl-6'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**107d**) (227 mg, 0.32 mmol) als gelbes Öl. Gesamtausbeute: 245 mg (0.35 mmol, 44%, *m:p* = 1.0:12.6).

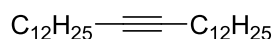
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.81 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.72 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.70-7.67 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.63 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.50 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.40-7.36 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.24-7.19 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 2.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 148.2, 142.2, 142.1, 141.7, 140.5, 140.3, 140.2, 135.1, 133.2, 131.3, 129.8, 129.0, 128.8, 127.9, 127.7, 127.4, 126.8, 124.7, 122.6, 83.7, 35.6, 31.9, 31.6, 29.69 (4C), 29.66 (2C), 29.6, 29.4, 29.2, 24.6, 22.7, 14.1.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 31.2.

**IR** (Film, Dichlormethan): 2923, 2852, 1602, 1518, 1489, 1462, 1377, 1345, 1309, 1265, 1213, 1142, 1089, 1030, 960, 899, 822, 751, 666, 619, 564, 448, 402.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>BBro<sub>2</sub>: 706.3557; gefunden 706.3572.

**5.15.11 Hexacos-13-in (175)**

Tetradec-1-in (1.94 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) wurde in 30 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 4.0 mL, 10.0 mmol, 1.0 eq) wurde langsam zugegeben und für 15 min bei 0 °C gerührt. Es wurde mit Dodecylbromid (2.79 g, 11.2 mmol, 1.1 eq) und 8 mL DMPU versetzt und die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde in Pentan aufgenommen und mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan) lieferte ein farbloses Öl, das mittels Kugelrohrdestillation von Verunreinigungen durch Tetradec-1-in und Dodecylbromid befreit wurde. Es wurde Hexacos-13-in (2.22 g, 6.13 mmol, 61%) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

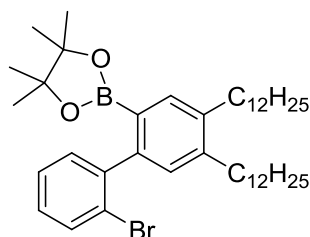
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.19-2.09 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.16 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 80.2, 31.9, 29.69, 29.66 (4C), 29.6, 29.4, 29.2 (4C), 28.9, 22.7, 18.8, 14.1.

**IR** (Film): 2954, 2915, 2846, 1461, 886, 840, 552.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>: 362.3913; gefunden 362.3916.

**5.15.12 2-(2'-Brom-4,5-didodecylbiphenyl-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (191a)**



Hexacos-13-in (**175**) (1.78 g, 4.92 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (80 mg, 94 μmol, 1.9 mol%) in 8 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (310 mg, 0.50 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (65 mg, 1.00 mmol, 20 mol%), ZnI<sub>2</sub> (320 mg, 1.00 mmol, 20 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174a**) (1.54 g, 5.00 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (1.13 mg, 4.98 mmol, 1.0 eq) und chromatographische Reinigung

(Pentan:Dichlormethan = 6:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(2'-Brom-4,5-didodecylbiphenyl-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**191a**) (1.61 g, 2.31 mmol, 47%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.60-7.53 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.32-7.23 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.15 (ddd, *J* = 7.9, 6.4, 2.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.99 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.72-2.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.20 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.95-0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

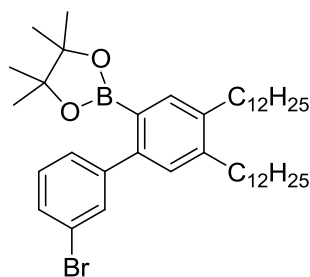
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 144.7, 144.6, 142.8, 139.2, 135.5, 131.7, 131.2, 130.1, 127.9, 126.3, 124.0, 83.1, 32.8, 32.6, 31.9 (2C), 31.6, 31.0, 30.0, 29.71 (2C), 29.67 (6C), 29.62, 29.57, 29.54, 29.4 (2C), 24.7, 24.6, 22.7 (2C), 14.1 (2C).

**<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 32.4.

**IR** (Film): 2922, 2853, 1604, 1546, 1503, 1463, 1397, 1369, 1340, 1316, 1269, 1214, 1143, 1094, 1025, 969, 895, 859, 753, 652, 579.

**HRMS** (EI): *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>68</sub>BBrO<sub>2</sub>: 694.4496; gefunden 694.4485.

#### 5.15.13 2-(3'-Brom-4,5-didodecylbiphenyl-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**191b**)



Hexacos-13-in (**175**) (1.81 g, 5.00 mmol, 1.3 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (70 mg, 82 μmol, 1.6 mol%) in 5 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit Co(dppe)Br<sub>2</sub> (248 mg, 0.40 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (52 mg, 0.80 mmol, 21 mol%), ZnI<sub>2</sub> (272 mg, 0.85 mmol, 22 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((3-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174b**) (1.20 g, 3.90 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (1.32 mg, 6.00 mmol, 1.5 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 6:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(3'-Brom-4,5-didodecylbiphenyl-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**191b**) (2.01 g, 2.89 mmol, 74%) als gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.54-7.49 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.44 (ddd, *J* = 7.9, 1.9, 1.2 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.33 (ddd, *J* = 7.9, 1.5, 1.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.23 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.12 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.69-2.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.25 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.94-0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



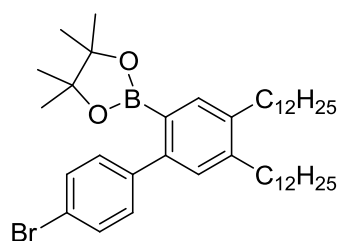
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 145.5, 143.8, 143.1, 139.3, 136.1, 132.4, 130.0, 129.4, 129.1, 127.7, 121.5, 83.6, 32.8, 32.5, 31.9 (2C), 31.6, 31.3, 29.9, 29.75, 29.71 (3C), 29.67 (4C), 29.61, 29.55, 29.53, 29.4 (2C), 24.7, 22.7 (2C), 14.1 (2C).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 33.7.

**IR** (Film): 2292, 2853, 1597, 1545, 1502, 1463, 1388, 1338, 1311, 1269, 1214, 1141, 1090, 971, 885, 858, 783, 757, 698, 667.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{BBrO}_2$ : 694.4496; gefunden 694.4495.

**5.15.14** 2-(4'-Brom-4,5-didodecylbiphenyl-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**191c**)



Hexacos-13-in (**175**) (1.27 g, 3.51 mmol, 1.2 eq) wurde nach AAV 4 mit Grubbs II Katalysator (59 mg, 69  $\mu\text{mol}$ , 2.0 mol%) in 4 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Cycloaddition wurde mit  $\text{Co}(\text{dppe})\text{Br}_2$  (186 mg, 0.30 mmol, 10 mol%), Zinkstaub (39 mg, 0.60 mmol, 20 mol%),  $\text{ZnI}_2$  (192 mg, 0.60 mmol, 20 mol%) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-((4-bromphenyl)ethinyl)-1,3,2-dioxaborolan (**174c**) (921 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq) durchgeführt. Oxidation mit DDQ (810 mg, 3.57 mmol, 1.2 eq) und chromatographische Reinigung (Pentan:Dichlormethan = 4:1) gemäß AAV 4 lieferte 2-(4'-Brom-4,5-didodecylbiphenyl-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**191c**) (1.71 g, 2.45 mmol, 82%) als gelbes Öl.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.52 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.50-7.44 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.29-7.22 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.10 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.74-2.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67-1.50 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49-1.24 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.22 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.96-0.82 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 144.0, 143.1, 142.4, 139.2, 136.1, 130.9, 130.5, 130.0, 120.7, 83.6, 32.8, 32.5, 31.9 (2C), 31.6, 31.2, 29.9, 29.74, 29.71 (3C), 29.66 (4C), 29.60, 29.55, 29.52, 29.4 (2C), 24.6, 22.7 (2C), 14.1 (2C).

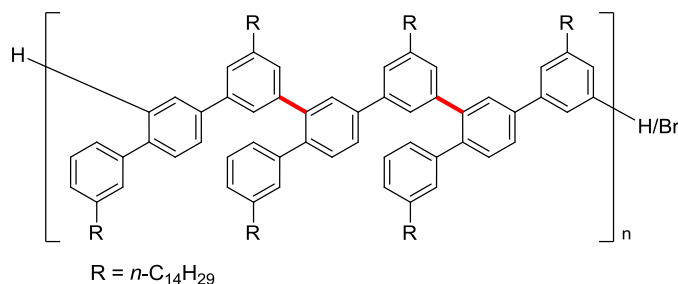
**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 33.7.

**IR** (Film): 2922, 2853, 1601, 1543, 1462, 1394, 1339, 1309, 1269, 1215, 1141, 1078, 1010, 968, 904, 858, 829, 757, 720, 672, 650, 569, 519.

**HRMS** (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{BBrO}_2$ : 694.4496; gefunden 694.4488.

## 5.16 Darstellung von Poly(phenylen)en mittels *Suzuki*-Polykondensation

### 5.16.1 Poly-106a



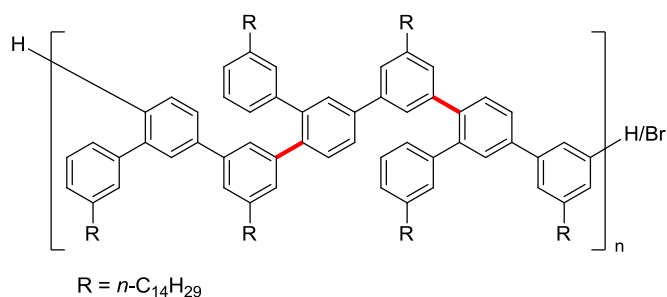
**106a** (143 mg, 0.173 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (254 mg, 1.10 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (4.5 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-106a** (99 mg, 92%) wurde als farbloses hochviskoses Material erhalten. GPC Analyse zeigte zwei Komponenten von  $M_n = 3.2 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.5) bzw.  $M_n = 3.3 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.1). Diese konnten mittels Säulenchromatographie (Pentane:Dichloromethan = 25:1  $\rightarrow$  5:1) getrennt werden. Die analytischen Daten beziehen sich auf die Fraktion hohen Molekulargewichts, die nach der Abtrennung  $M_n = 4.0 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.3) aufwies.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.48 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.38 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.33 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.24 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.11 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.06 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.03 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.97-6.89 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.76-2.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.50-2.29 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.07 (m, 46H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92-0.81 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143.0, 142.4, 141.8, 141.2, 141.0, 140.5, 140.0, 139.9, 130.6, 130.3, 129.1, 128.9, 127.9, 127.0, 126.6 (2 zusammenfallende Resonanzen), 126.1, 125.5, 36.1, 35.8, 31.9, 31.6, 31.5, 29.7, 29.7, 29.63, 29.57, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1.

**IR** (Film,  $\text{CDCl}_3$ ): 3029, 2920, 2851, 1595, 1460, 1372, 1261, 1091, 1027, 875, 831, 794, 711, 668, 624, 536.

## 5.16.2 Poly-107a



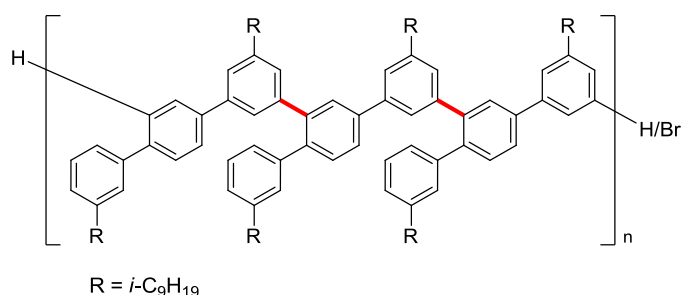
**107a** (157 mg, 0.190 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (276 mg, 1.20 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (4.8 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-107a** (115 mg, 97%) wurde als farbloser Polymerfilm erhalten. GPC Analyse zeigte zwei Komponenten von  $M_n = 5.7 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.8) bzw.  $M_n = 6.1 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.2).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.54$  (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.46 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.41 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.28 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.21 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.11 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.06-6.93 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.75-2.34 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62-1.09 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95-0.83 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 143.0, 142.4, 141.6, 141.5, 141.3, 140.5, 140.1, 139.4, 130.5, 130.4, 129.1 (2 zusammenfallende Resonanzen), 127.9, 127.1, 126.8, 126.3, 126.1, 125.5, 36.1, 35.9, 31.9, 31.6, 31.5, 29.8, 29.74, 29.68, 29.66, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3028, 2920, 2851, 1595, 1459, 1373, 883, 827, 794, 710, 646, 542.

## 5.16.3 Poly-106b



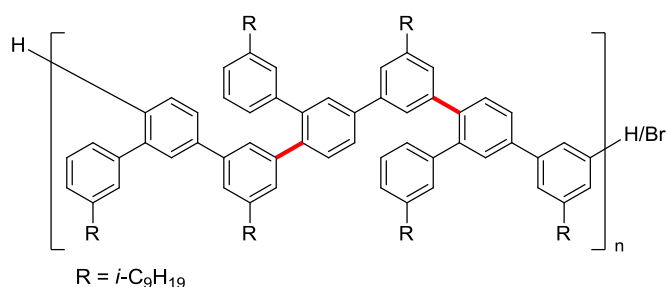
**107a** (130 mg, 0.189 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (274 mg, 1.19 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (4.8 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-106b** (65 mg, 72%) wurde als farbloser Feststoff erhalten. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 1.8 \cdot 10^4$  Da (PD = 2.1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.53 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.47 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.39 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.34 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.27 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.13 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 7.08 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 7.03 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.97-6.90 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 2.72-2.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48-2.23 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.06 (m, 22H, CH/CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.75 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 143.4, 142.8, 141.8, 141.2, 140.9, 140.5, 140.1, 139.8, 130.6, 130.3, 129.1, 128.9, 128.0, 127.0, 126.6, 126.4, 126.2, 125.5, 38.7, 38.6, 35.42, 35.37, 33.3, 33.1, 32.7, 32.6, 28.9, 28.7, 25.7, 25.6, 23.15, 23.10, 14.15, 14.12, 10.8, 10.6.

**IR** (Film): 3027, 2956, 2922, 2859, 1594, 1456, 1375, 1261, 1086, 1028, 872, 831, 792, 709, 668, 625, 536.

#### 5.16.4 Poly-107b



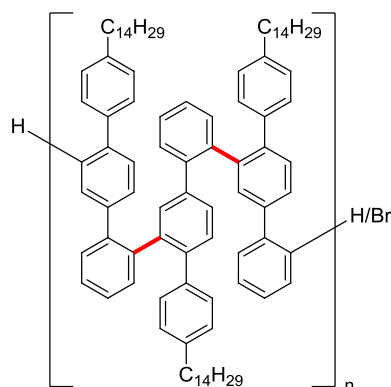
**107b** (147 mg, 0.215 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (312 mg, 1.36 mmol), Pd(P<sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5.5 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-107b** (96 mg, 93%) wurde als farbloser Polymerfilm erhalten. GPC Analyse zeigte zwei Komponenten von  $M_n = 3.1 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.7) bzw.  $M_n = 4.4 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.55 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.48 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.43 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.32 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.30 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.23 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.13 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.03 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.00 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.97 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>), 2.72-2.28 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.12 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.93 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.78 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 143.4, 142.9, 141.6, 141.5, 141.3, 140.5, 140.1, 139.4, 130.5, 130.4, 129.1 (2 zusammenfallende Resonanzen), 128.0, 127.1, 126.7, 126.3, 126.1, 125.4, 38.7, 38.6, 35.42, 35.39, 33.3, 33.1, 32.8, 32.7, 28.9, 28.8, 25.8, 25.6, 23.2, 23.1, 14.2, 14.1, 10.8, 10.7.

**IR** (Film): 3030, 2954, 2921, 2858, 1595, 1455, 1375, 879, 826, 792, 708, 637, 542, 466.

## 5.16.5 Poly-106c



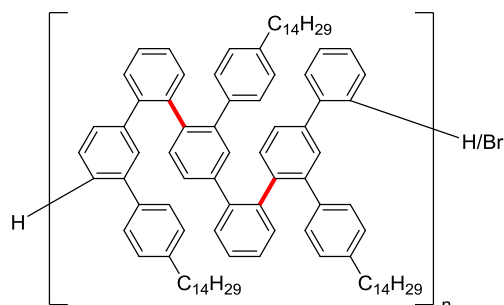
**106c** (150 mg, 0.238 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (345 mg, 1.50 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (6.0 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-106c** (93 mg, 92%) wurde als leicht gelber Feststoff erhalten. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 8.5 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.5).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.60\text{-}6.13$  (m, 11H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.68-2.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.02 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94-0.82 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.16\text{-}137.57$  (br), 134.03-131.17 (br), 130.26-125.68 (br), 35.5 (brs), 31.9, 31.82-30.94 (br), 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3055, 3022, 2921, 2851, 1901, 1600, 1464, 1380, 1261, 1184, 1096, 1013, 951, 902, 812, 758, 722, 585, 529, 402.

## 5.16.6 Poly-107c



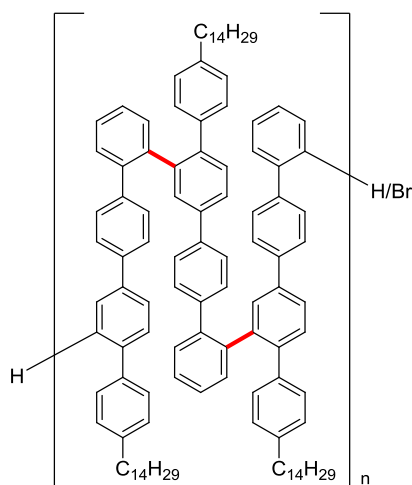
**107c** (142 mg, 0.225 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (326 mg, 1.42 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (5.7 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-107c** (76 mg, 80%) wurde als leicht gelber Feststoff erhalten. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 8.8 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.6).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.74-5.80 (m, 11H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.71-1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67-0.97 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95-0.81 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 141.11-139.34 (br), 139.09-137.07 (br), 132.60-126.54 (br), 35.97-34.39 (br), 31.94, 31.88-30.66 (br), 29.75, 29.60, 29.57, 29.52, 29.38, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3055, 3021, 2921, 2851, 1900, 1603, 1509, 1462, 1381, 1259, 1110, 1010, 950, 902, 829, 754, 721, 641, 585, 536, 512.

### 5.16.7 Poly-106d



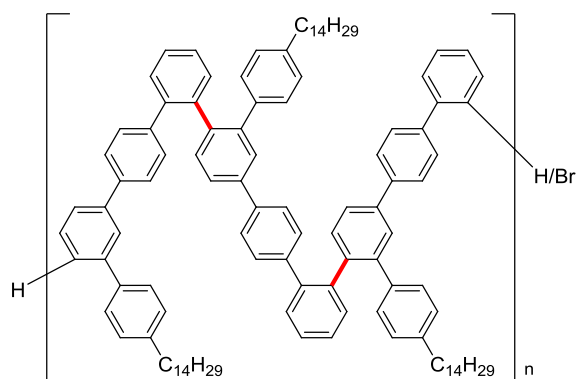
**106d** (170 mg, 0.240 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (350 mg, 1.51 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (6.1 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-106d** (65 mg, 54%) wurde als leicht gelber Feststoff erhalten. GPC Analyse zeigte mehrere Komponenten mit einer multimodale Verteilung der Molekulargewichte von  $M_n = 4.1 \cdot 10^3$  Da (PD = 4.3), wobei die Komponente mit dem größten Molekulargewicht  $M_w = 5.6 \cdot 10^4$  Da aufwies. Eine Komponente hohen Molekulargewichts von **Poly-106d** ( $M_n = 2.2 \cdot 10^4$  Da, PD = 2.0) konnte mittels Säulenchromatographie (Pentan:Dichlormethan = 5:1  $\rightarrow$  0:1) als farbloser Feststoff isoliert werden. Die analytischen Daten sind für diese Komponente gegeben.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.72-7.09 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.89-6.43 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.50 (brs, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (brs, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.18 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 140.78-140.46 (br), 140.37-139.80 (br), 139.54-139.12 (br), 131.7 (brs), 130.4 (brs), 130.24-129.46 (br), 129.0 (brs), 127.6 (brs), 127.2 (brs), 126.0 (brs), 125.8 (brs), 35.5, 31.9, 31.73-31.54 (br), 29.71, 29.66, 29.59, 29.4, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3025, 2921, 2851, 1908, 1602, 1521, 1466, 1377, 1260, 1186, 1108, 1004, 953, 901, 816, 760, 726, 659, 630, 556, 522, 437, 400.

### 5.16.8 Poly-107d



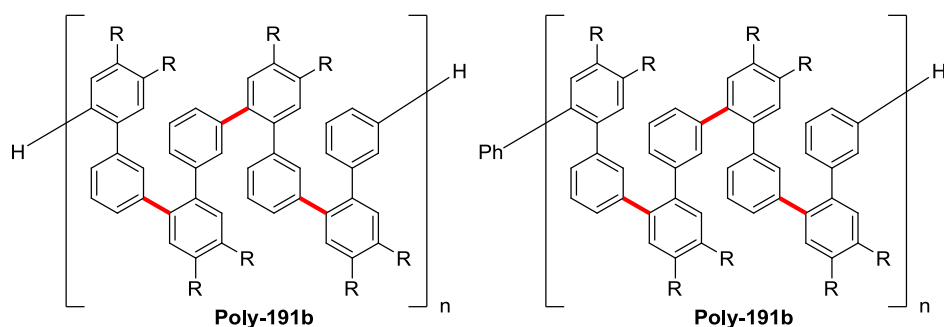
**107d** (132 mg, 0.187 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (276 mg, 1.20 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (4.8 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. Abweichend von AAV 4 wurde organische Phase nach Extraktion nicht filtriert, sondern mit Wasser gewaschen. Fällung aus Aceton und Zentrifugieren des Polymers lieferte **Poly-107d** (62 mg, 67%) als leicht gelben Feststoff. Nach Entfernen des Lösungsmittels bis zur Trockne war das Produkt teilweise schwerlöslich in üblichen organischen Lösungsmitteln. Die GPC-Probe von 2.6 mg **Poly-107d** in 4 mL THF wurde mit Ultraschall behandelt und auf 60 °C erhitzt um das Material aufzulösen. Anschließend wurde die Probe über Celite filtriert. GPC-Analyse zeigte eine Hauptkomponente (bimodale Verteilung) von  $M_n = 6.8 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.8) und eine Komponente hohen Molekulargewichts von  $M_n = 4.9 \cdot 10^5$  Da (PD = 1.6).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.78-6.29 (m, 15H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.48 (brs, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81-1.02 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (brs, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.40-136.95 (br), 132.83-130.95 (br), 130.67-124.46 (br), 35.5, 31.9, 31.6, 29.7, 29.4, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 3025, 2920, 2851, 1904, 1603, 1514, 1464, 1376, 1256, 1108, 1006, 953, 900, 823, 759, 617, 560, 530, 462, 406.

## 5.16.9 Poly-191b



a) **191b** (125 mg, 0.180 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (261 mg, 1.13 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (4.6 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-191b** (74 mg, 84%) wurde als leicht gelbes viskoses Material erhalten. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 1.2 \cdot 10^4$  Da (PD = 2.1).

b) **191b** (125 mg, 0.180 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (261 mg, 1.13 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^i\text{BuCy}_2)_2$  (5.5 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-191b** (37 mg, 42%) wurde als leicht gelbes viskoses Material erhalten. GPC Analyse zeigte eine bimodale Massenverteilung bestehend aus Komponenten von  $M_n = 1.5 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.5) und  $M_n = 3.0 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.1).

c) **191b** (131 mg, 0.188 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (276 mg, 1.20 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^o\text{ToI}_3)_2$  (6.7 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-191b** (30 mg, 33%) wurde als leicht gelbes viskoses Material erhalten. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 5.9 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.2).

d) **191b** (155 mg, 0.223 mmol) wurde mit Kaliumphosphat Monohydrat (257 mg, 1.20 mmol) in 4 mL THF vorgelegt.  $\text{Pd}(\text{Ph})\text{Br}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$  (5.0 mg, 5 mol%) wurde als Lösung in 1 mL THF zugegeben. Die Mischung wurde 1 d bei Raumtemperatur und 2 d bei 50 °C gerührt. Aufarbeitung nach AAV 8 lieferte **Poly-191b** (100 mg, 92%) als leicht gelbes viskoses Material. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_w \approx 9.6 \cdot 10^3$  Da.

e)  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (5.5 mg, 5 mol%) wurde mit Kaliumphosphat Monohydrat (290 mg, 1.26 mmol) und Brombenzol (1.6 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) in 1 mL THF für 30 min bei 70 °C gerührt. **191b** (140 mg, 0.201 mmol) wurde als Lösung in 4 mL THF zugegeben. Die Mischung wurde 2 d bei 70 °C gerührt. Aufarbeitung nach AAV 8 lieferte **Poly-191b** (48 mg, 49%) als farbloses viskoses Öl. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 9.3 \cdot 10^3$  Da (PD = 2.0).

f)  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (5.5 mg, 5 mol%) wurde mit Kaliumphosphat Monohydrat (276 mg, 1.20 mmol) und Iodbenzol (2.6 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 6 mol%) in 1 mL THF für 30 min bei 70 °C gerührt. **191b**



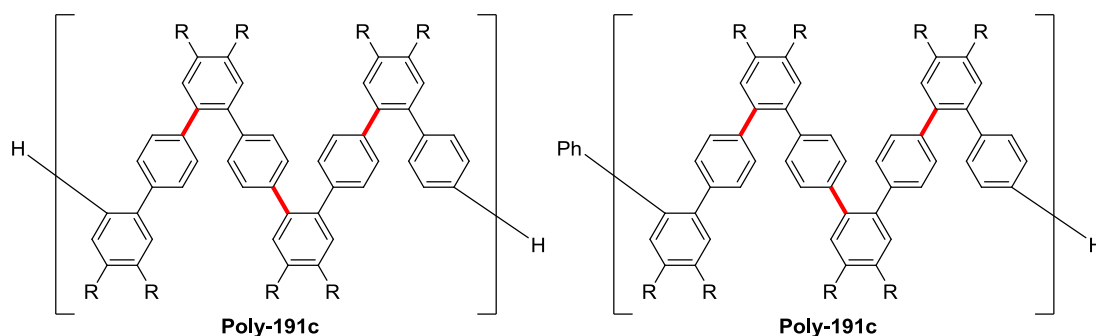
(141 mg, 0.202 mmol) wurde als Lösung in 4 mL THF zugegeben. Die Mischung wurde 2 d bei 70 °C gerührt. Aufarbeitung nach AAV 8 lieferte **Poly-191b** (83 mg, 84%) als farbloses viskoses Öl. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 9.4 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.7).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.56\text{--}6.53$  (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.55 (brs, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95–1.07 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 0.99–0.83 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.4, 139.7, 137.6, 131.5$  (br), 128.1 (br), 127.1 (br), 32.6 (br), 32.0, 31.7 (br), 30.1 (br), 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 22.7, 14.1.

**IR** (Film): 2921, 2852, 1598, 1461, 1372, 1086, 893, 799, 710, 657, 540.

#### 5.16.10 Poly-191c



a) **191c** (142 mg, 0.204 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Kaliumphosphat Monohydrat (276 mg, 1.20 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (5.2 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-191c** (79 mg, 79%) wurde als leicht gelbes viskoses Material erhalten. GPC Analyse zeigte eine bimodale Massenverteilung bestehend aus Komponenten von  $M_n = 1.5 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.4) und  $M_n = 3.5 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.1).

b) **191c** (142 mg, 0.204 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Lithiumhydroxid Monohydrat (51 mg, 1.21 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (5.2 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-191c** (79 mg, 79%) wurde als leicht gelbes viskoses Material erhalten. GPC Analyse zeigte eine bimodale Massenverteilung bestehend aus Komponenten von  $M_n = 1.8 \cdot 10^4$  Da (PD = 1.4) und  $M_n = 3.2 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.1).

c) **191c** (143 mg, 0.206 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit Cäsiumhydroxid Monohydrat (185 mg, 1.23 mmol),  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (5.3 mg, 5 mol%) in 5 mL THF umgesetzt. **Poly-191c** (14 mg, 14%) wurde als leicht gelbes viskoses Material erhalten. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 1.2 \cdot 10^3$  Da (PD = 2.0).

d)  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (5.5 mg, 5 mol%) wurde mit Kaliumphosphat Monohydrat (276 mg, 1.20 mmol) und Iodbenzol (2.6 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 6 mol%) in 1 mL THF für 30 min bei 70 °C gerührt. **191c** (143 mg, 0.206 mmol) wurde als Lösung in 4 mL THF zugegeben. Die Mischung wurde 2 d bei 70 °C gerührt. Aufarbeitung nach AAV 8 lieferte **Poly-191c** (95 mg, 95%) als farbloses viskoses Material. GPC Analyse zeigte eine einzelne Komponente von  $M_n = 8.0 \cdot 10^3$  Da (PD = 1.4).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.40-6.84 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2.65 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95-1.10 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.00-0.81 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

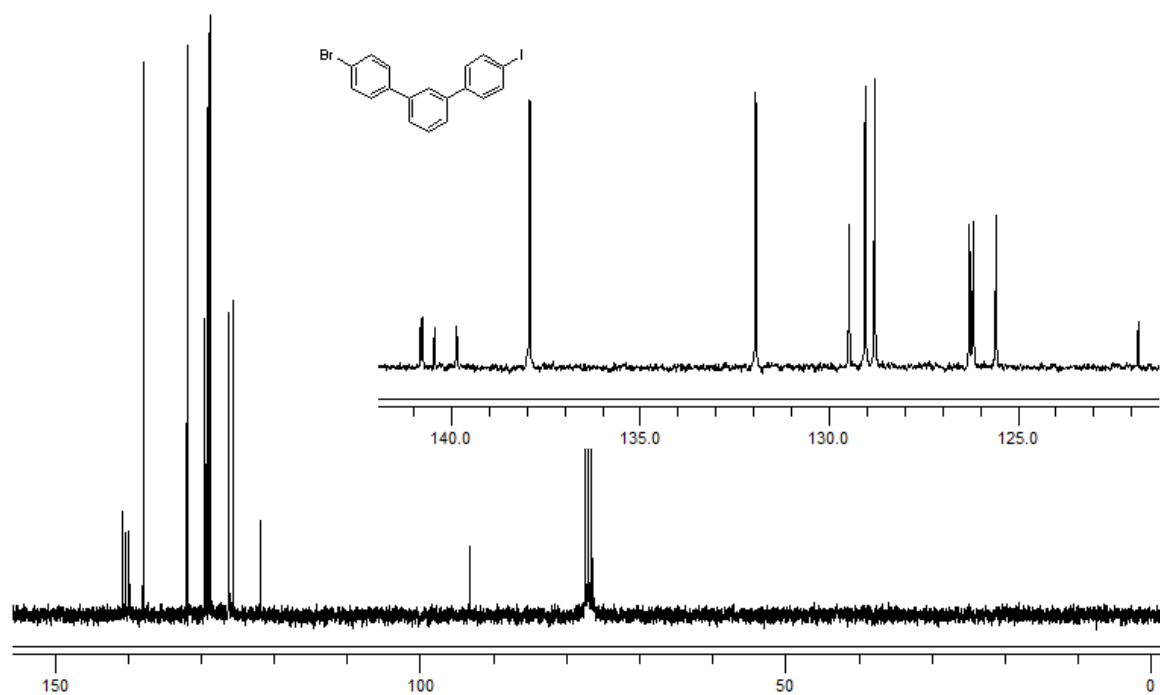
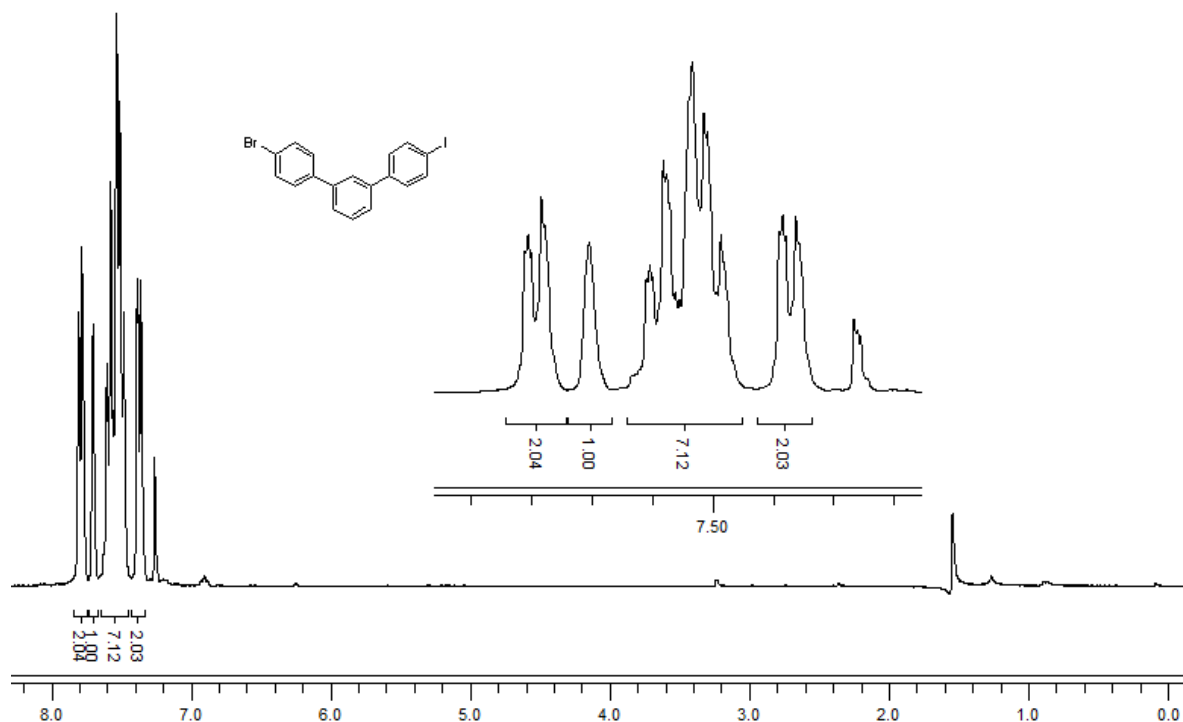
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 139.8, 139.5, 137.7, 131.3 (br), 129.4 (br), 129.1, 32.8-32.3 (br), 31.9, 31.8-31.1 (br), 30.0 (br), 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 22.7, 14.1.

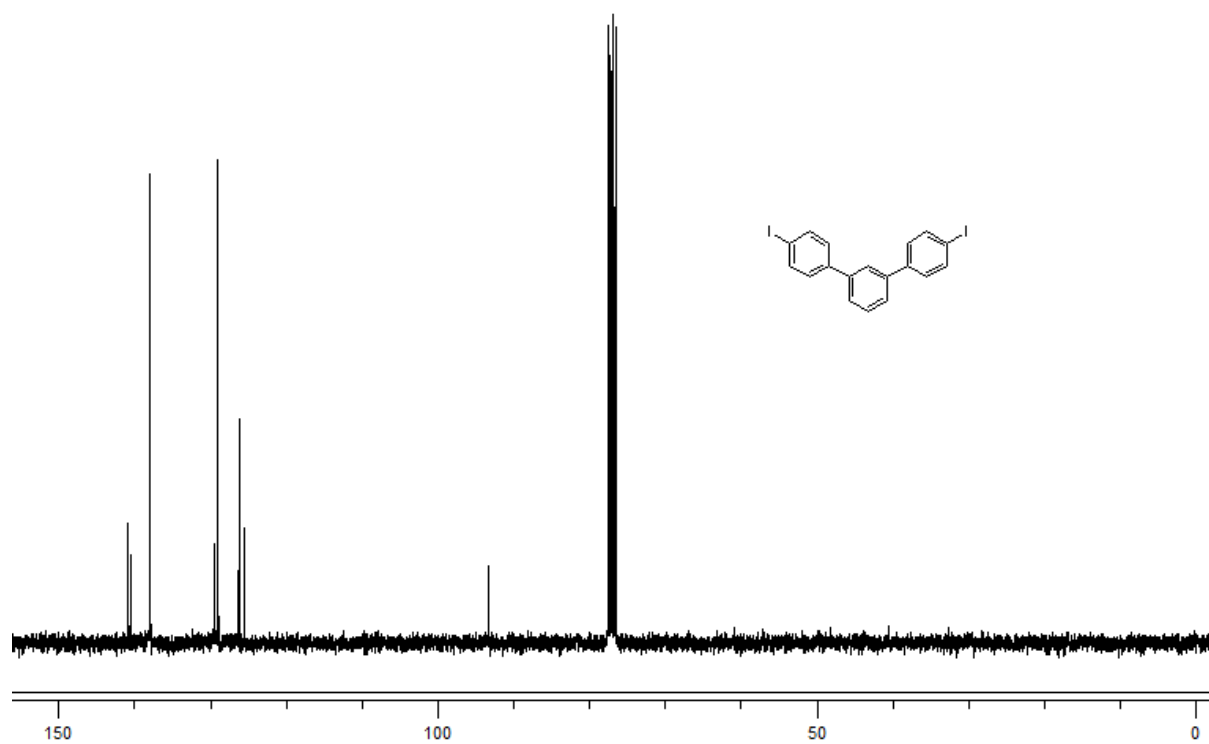
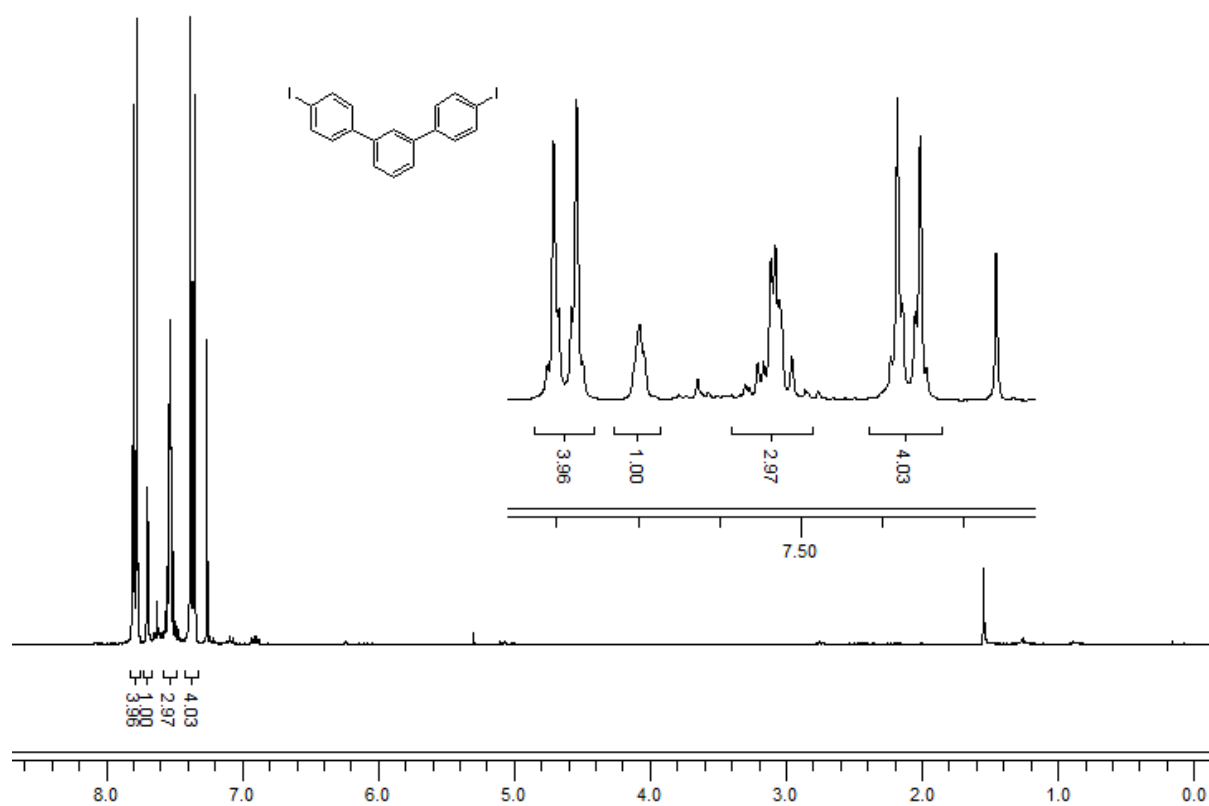
**IR** (Film): 2921, 2852, 1690, 1460, 1373, 1100, 1021, 898, 835, 805, 720, 609, 499.

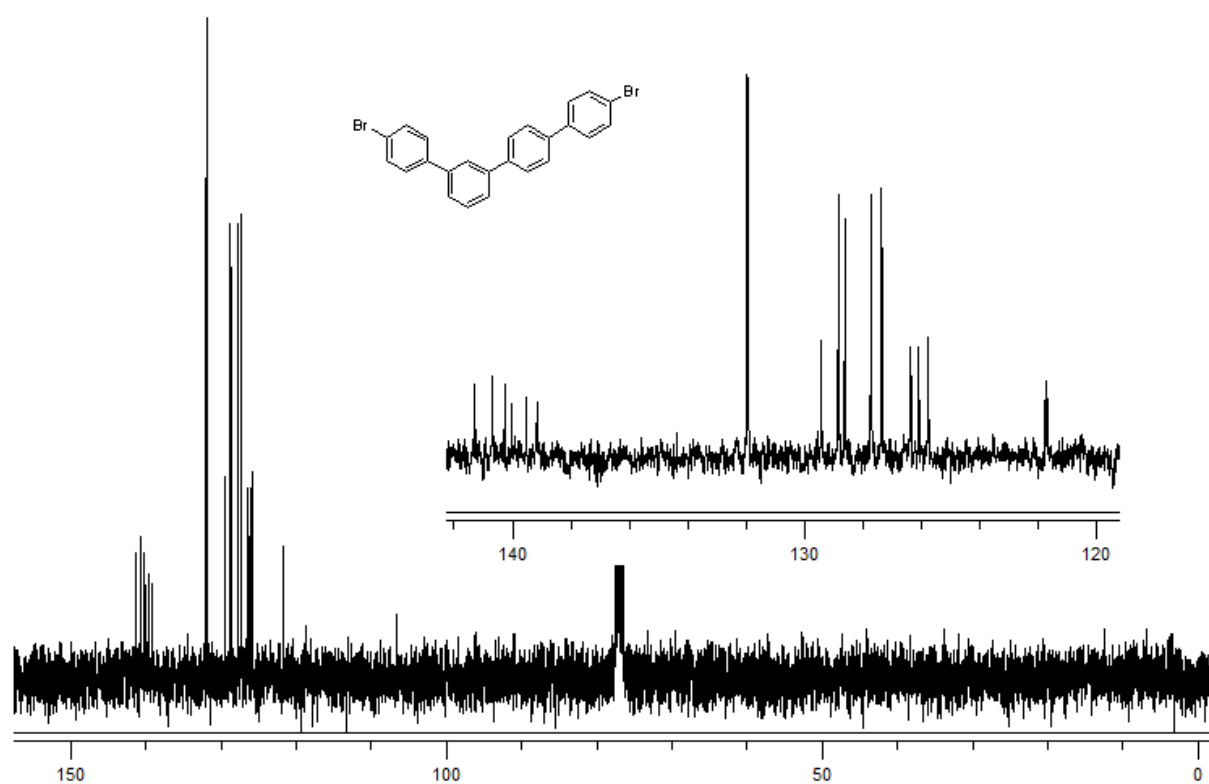
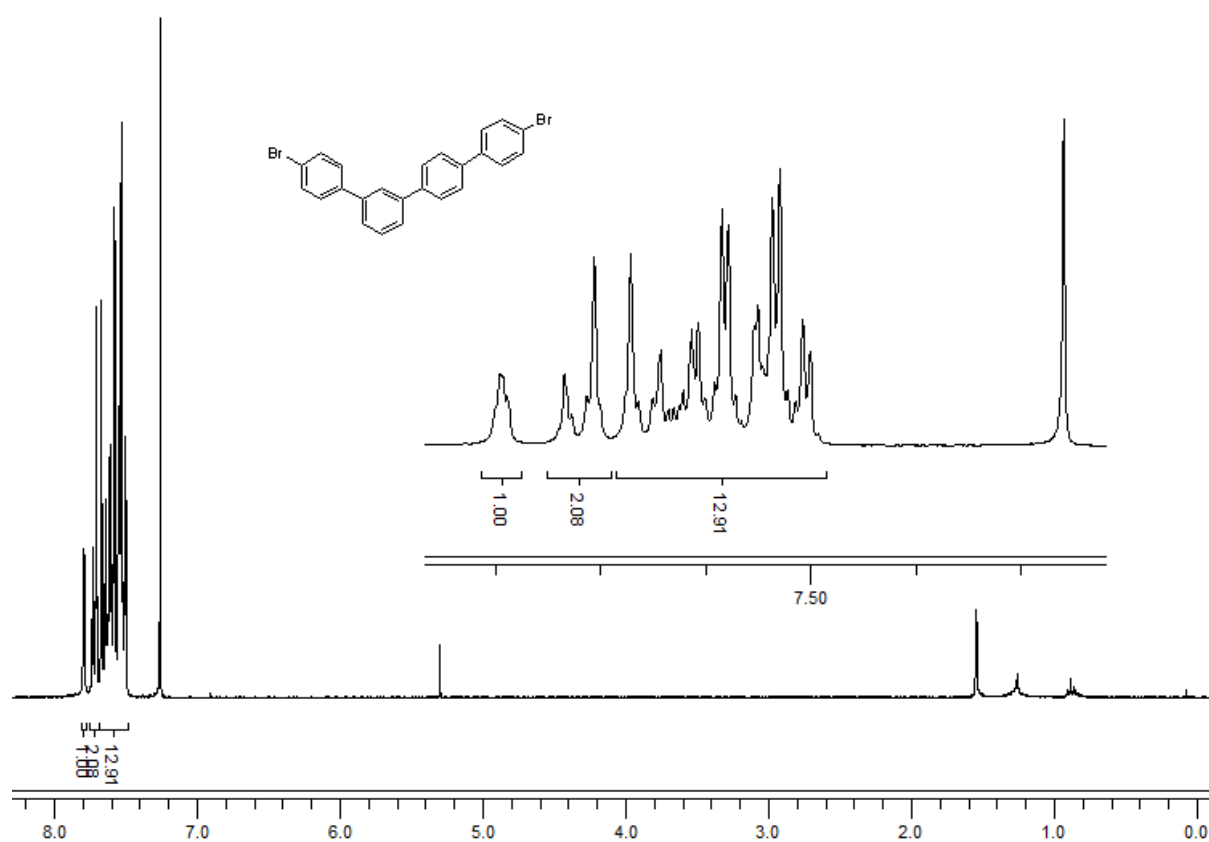
## 6. Anhang

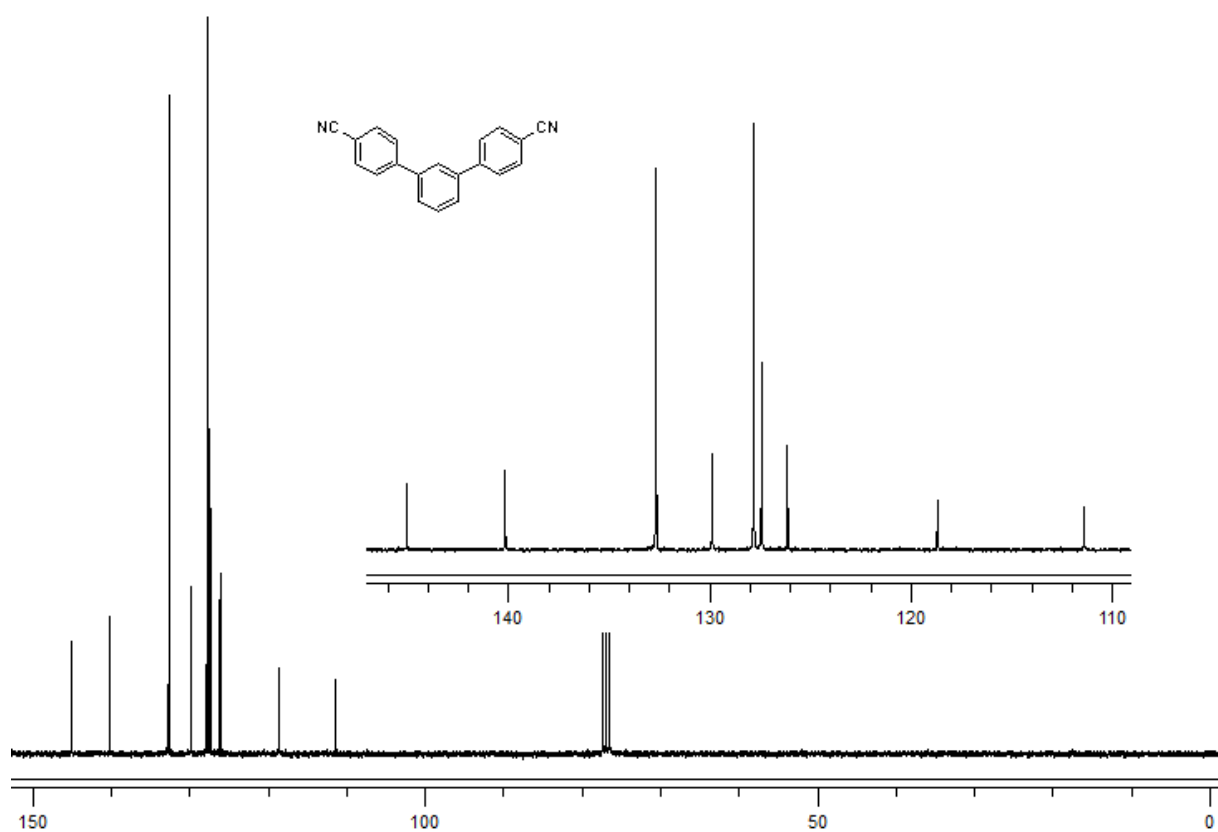
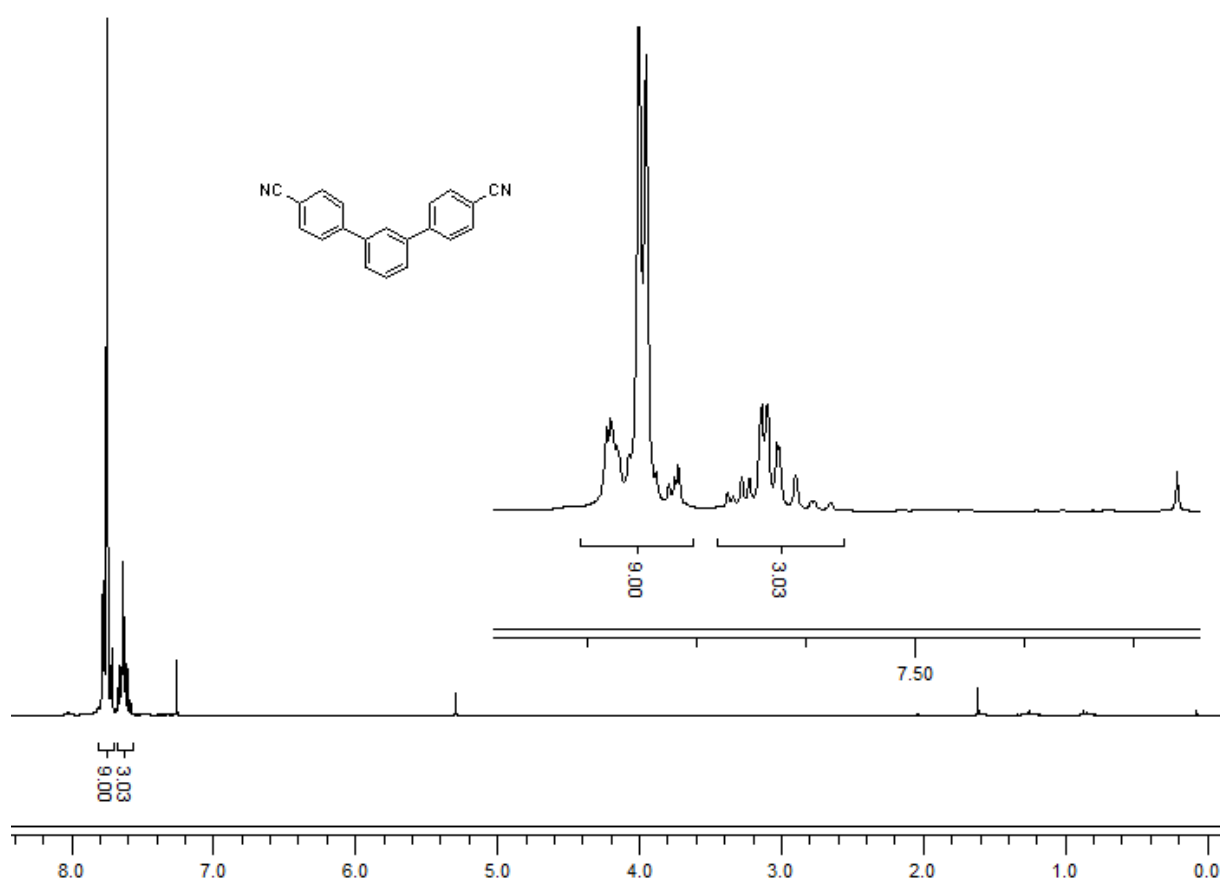
### 6.1 NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

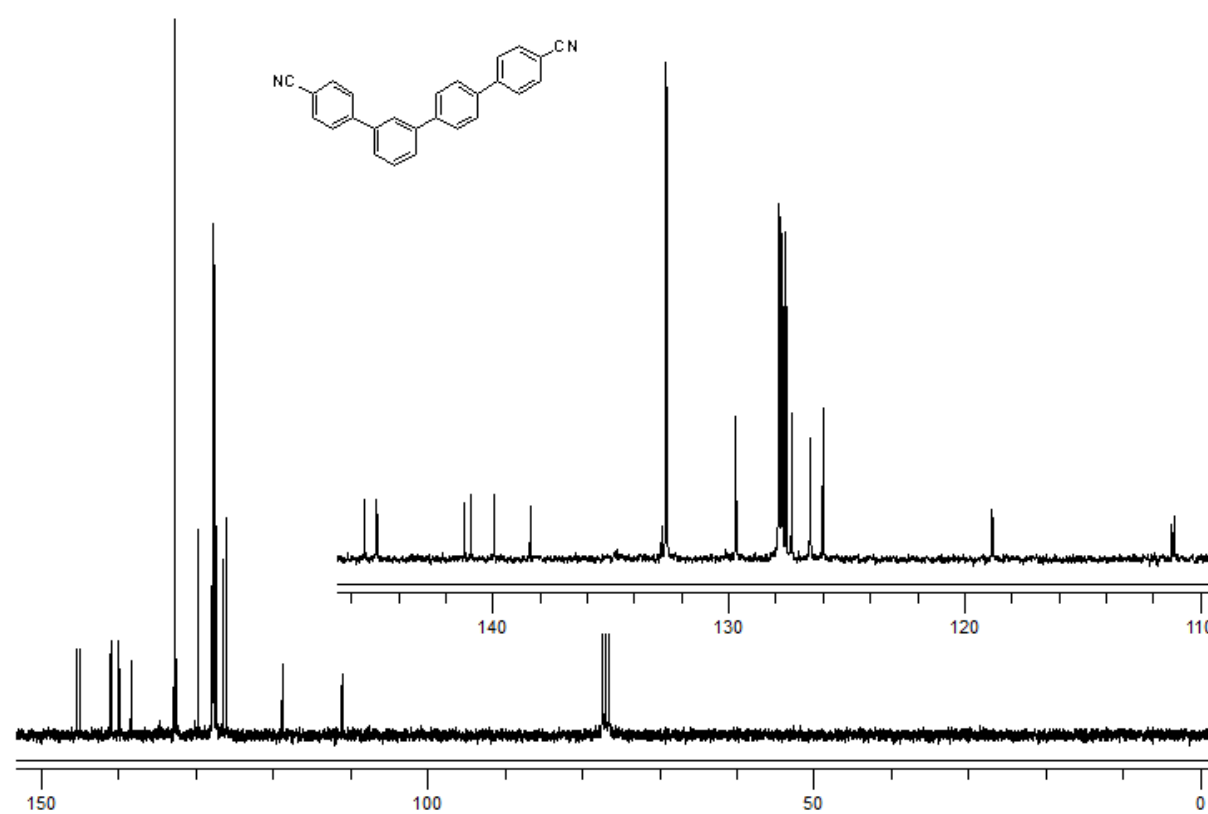
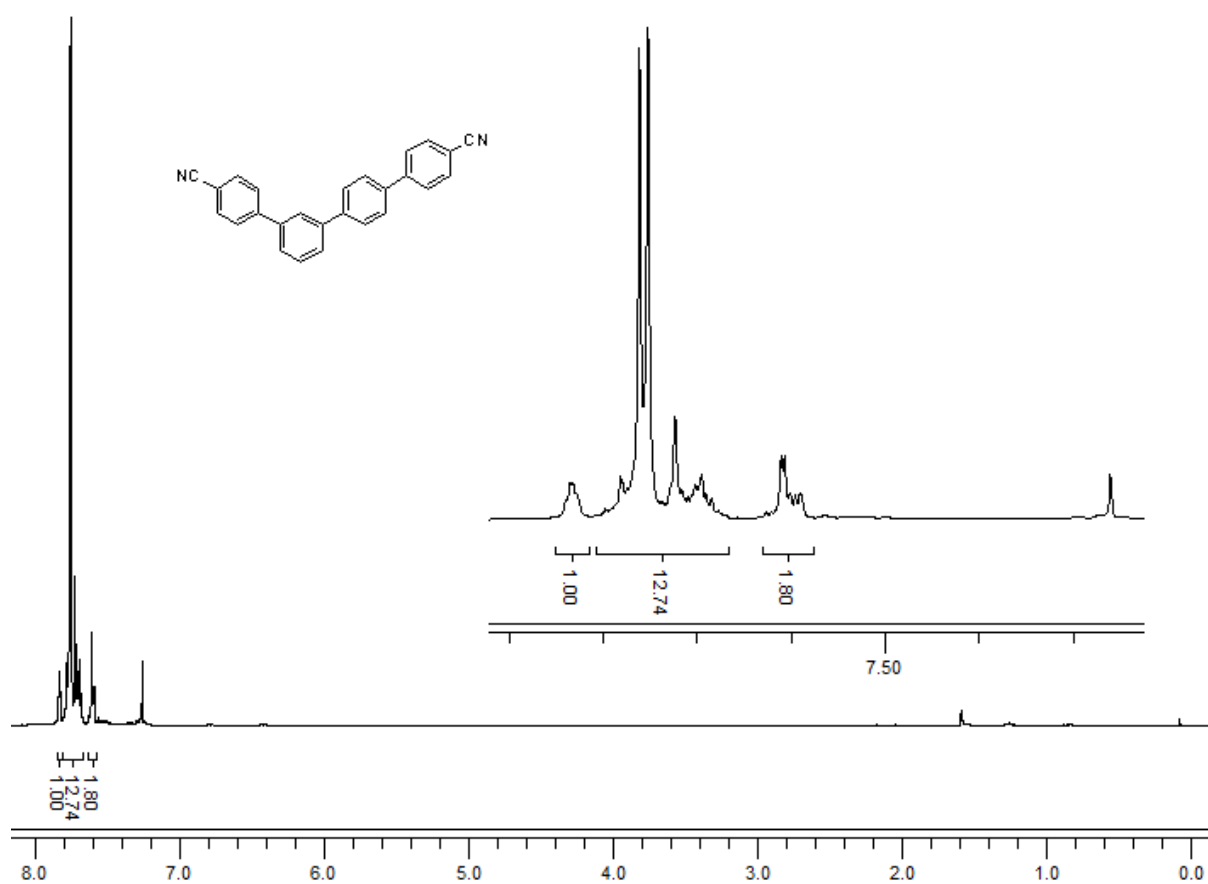
#### 4-Brom-4''-iod-1,1':3',1''-terphenyl (**158**)



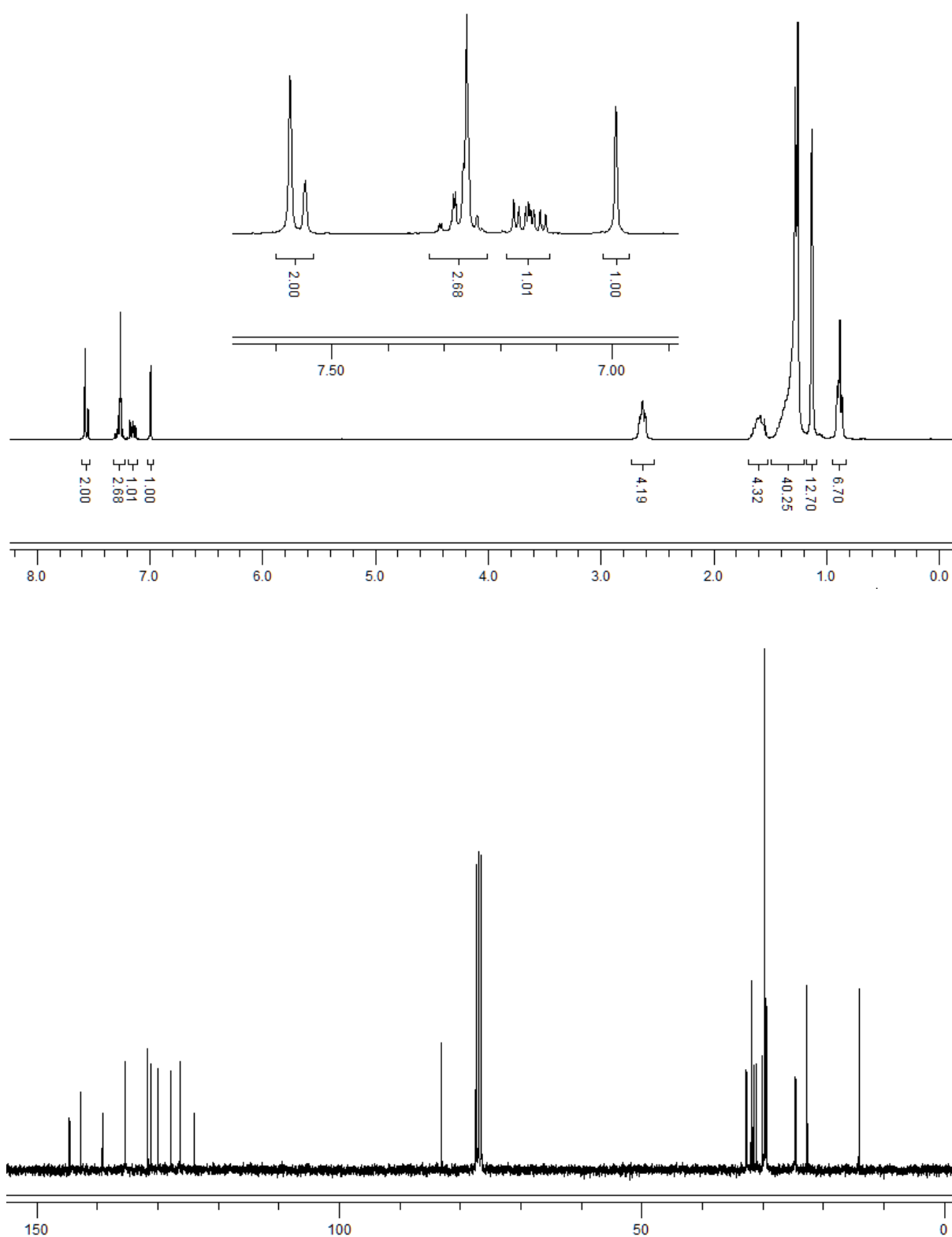
4,4''-Diiod-1,1':3',1''-terphenyl (**159**)

4,4''-Dibrom-1,1':3',1'':4''-1'''-quaterphenyl (**153**)

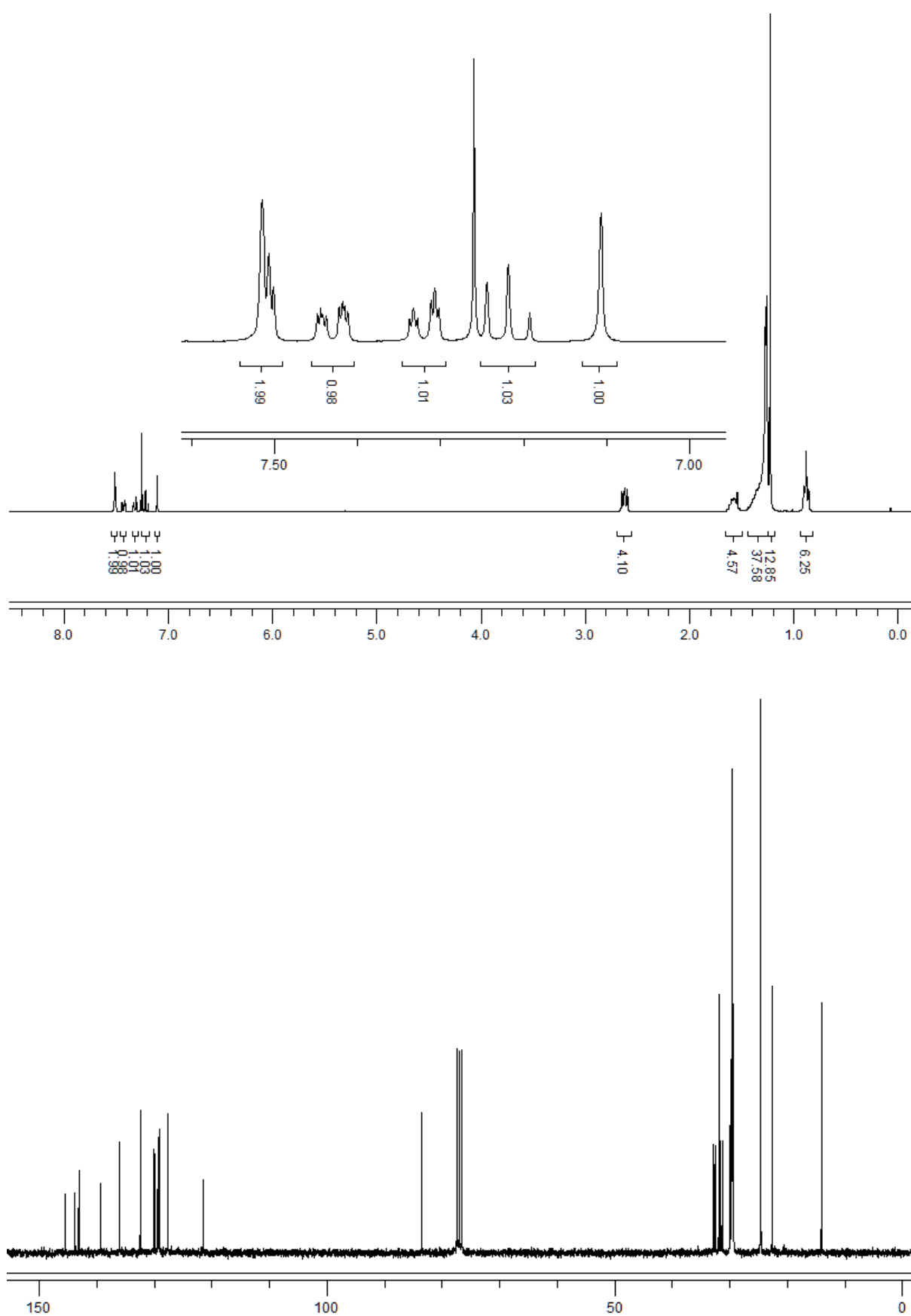
1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-dicyanid (**164**)

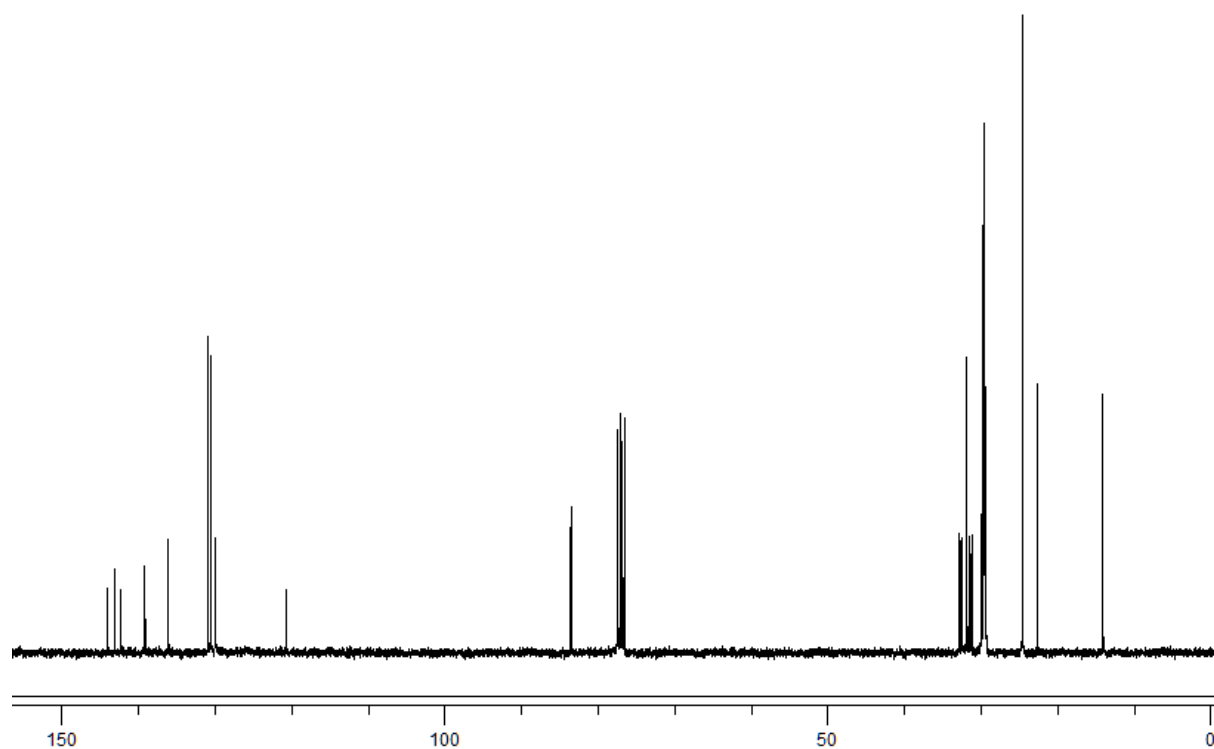
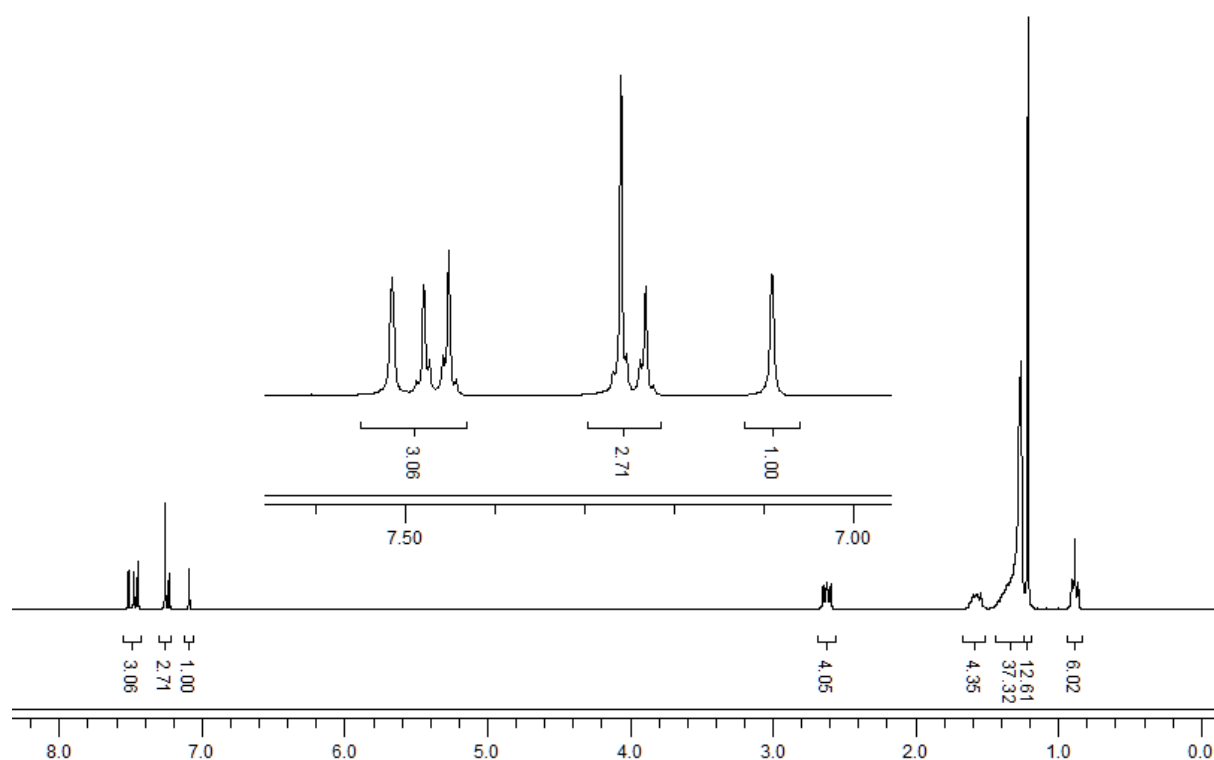
1,1':3',1'':4'',4'''-1'''-Quaterphenyl-4,4'''-dicyanonitril (**171**)

Monomer **191a**

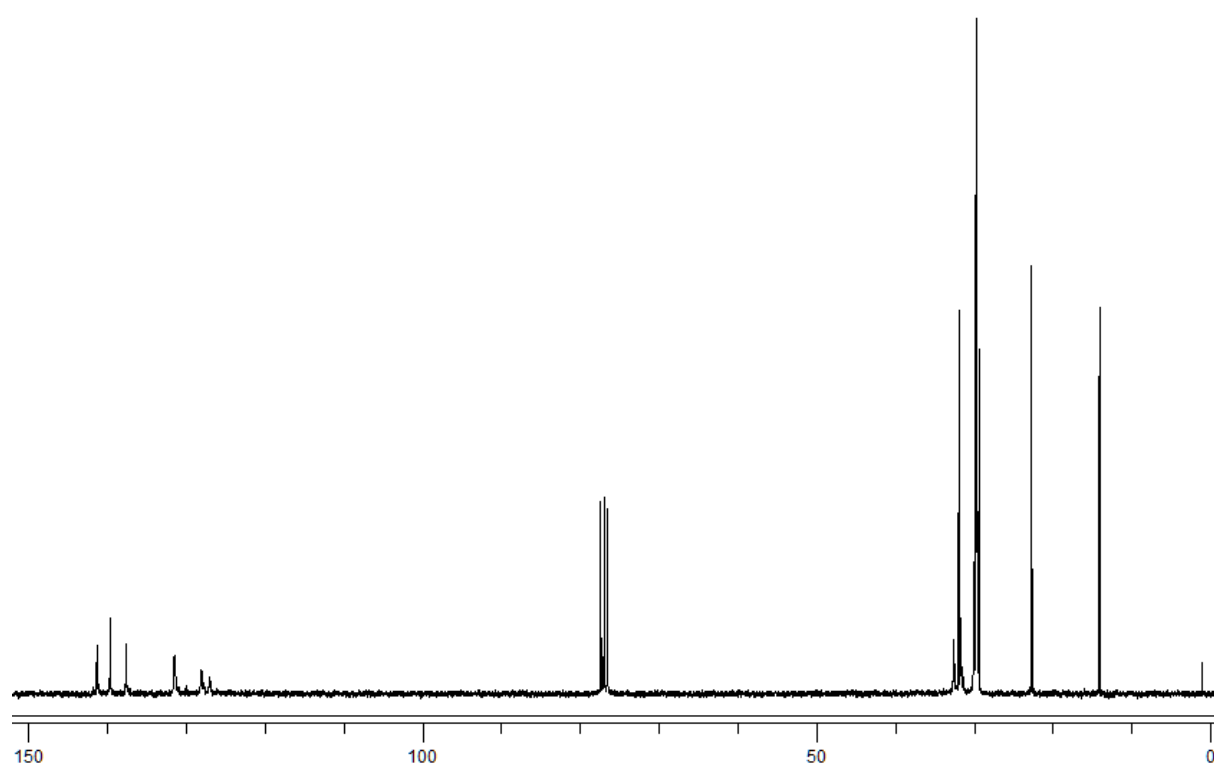
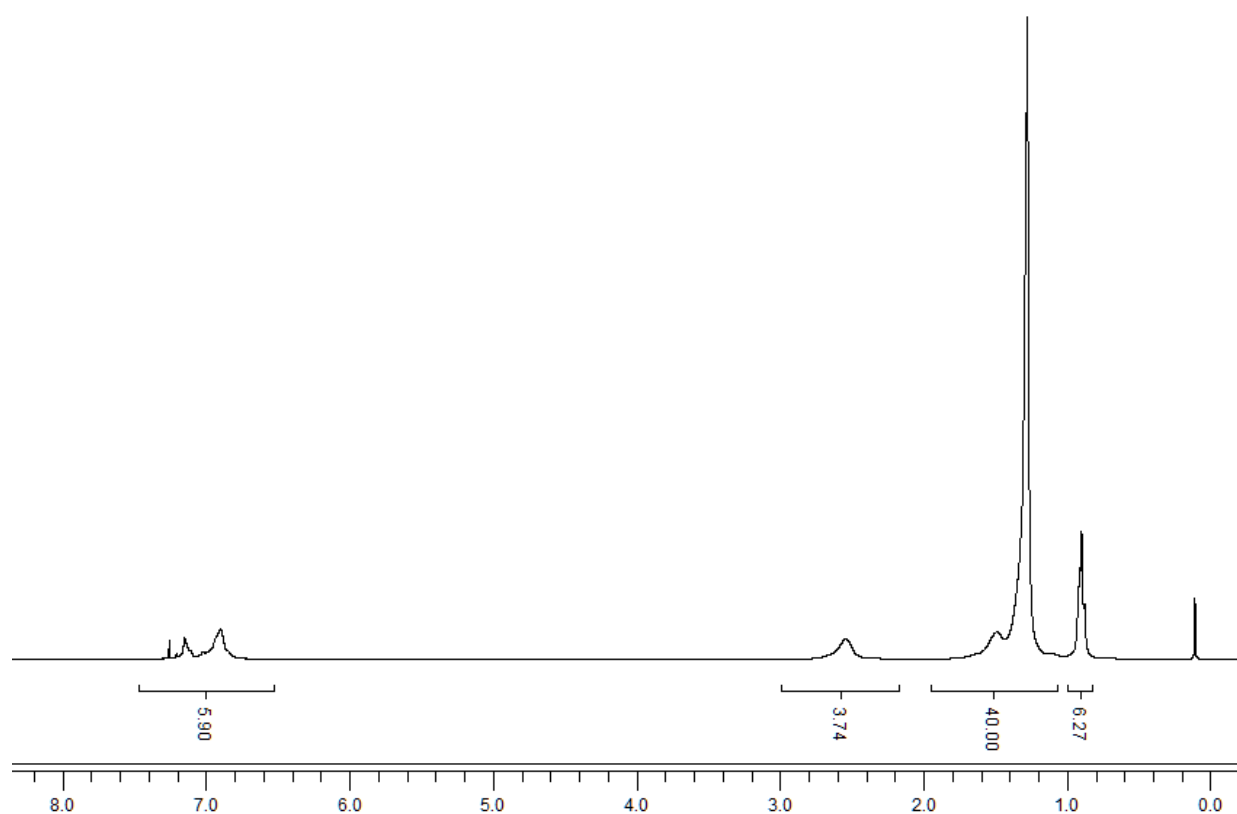




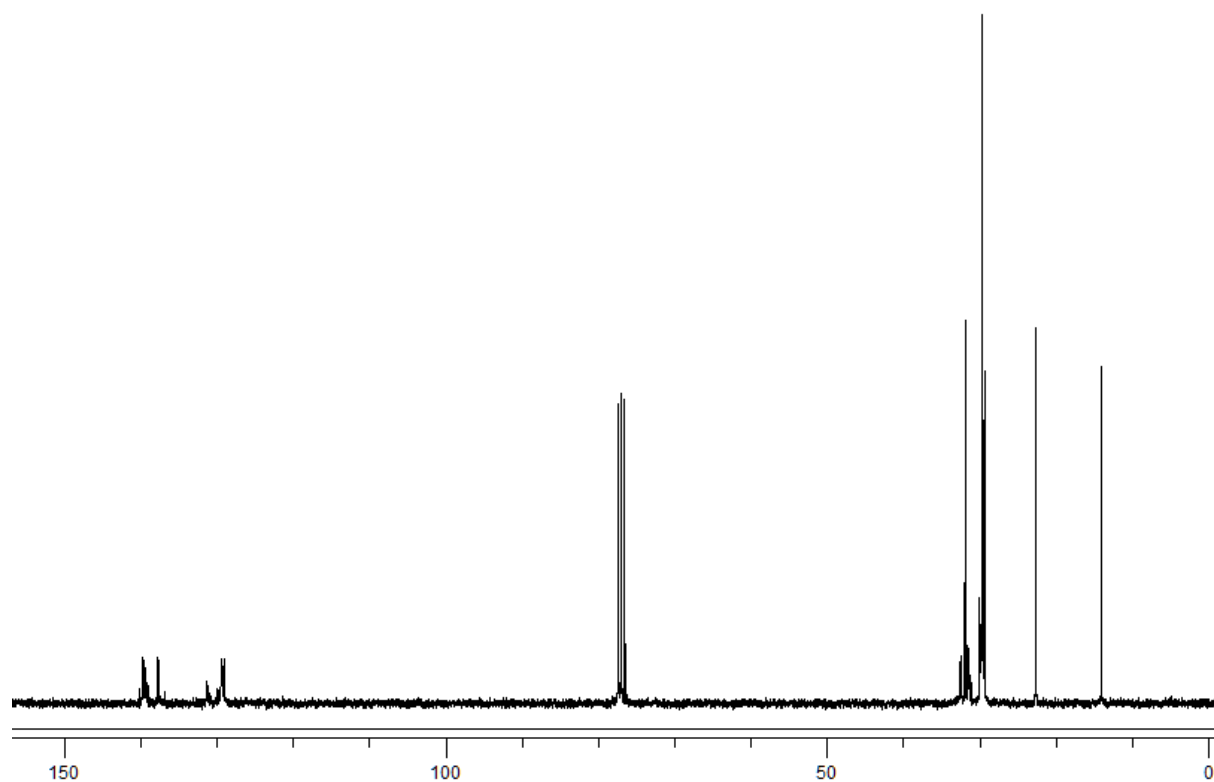
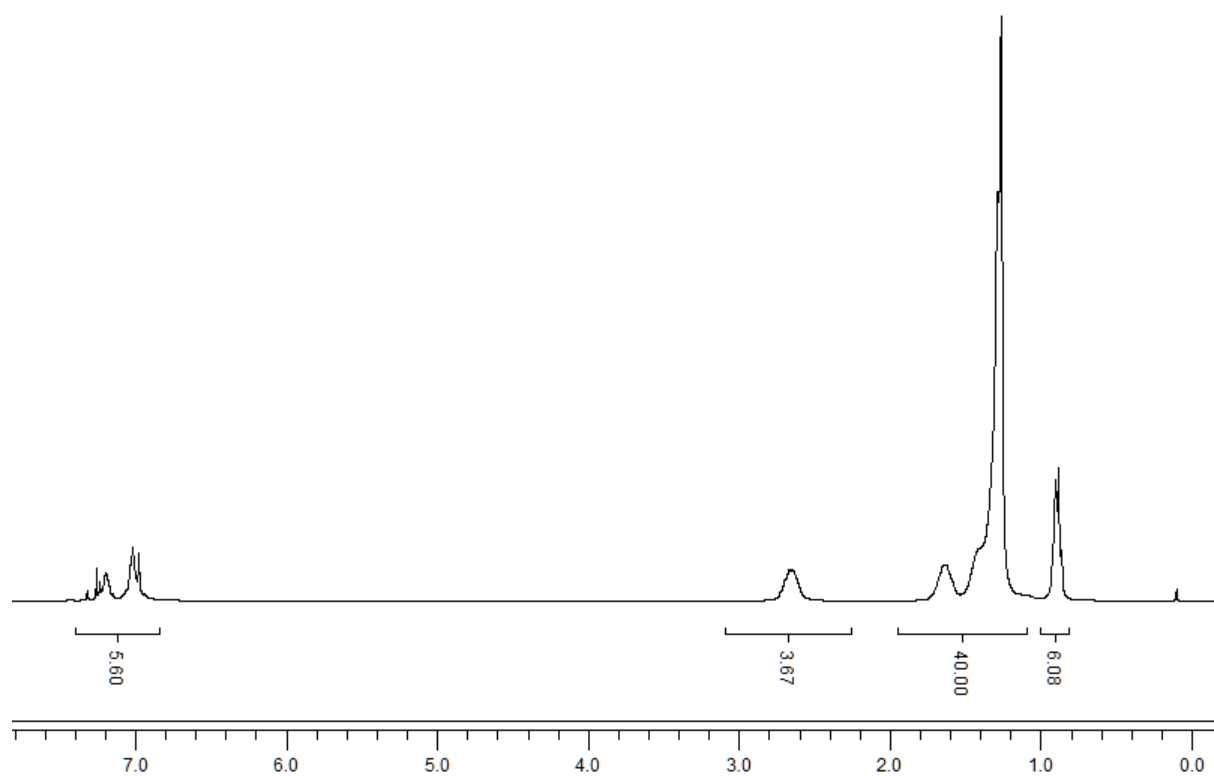
Monomer **191b**

Monomer **191c**

## 4.17. Poly-191b

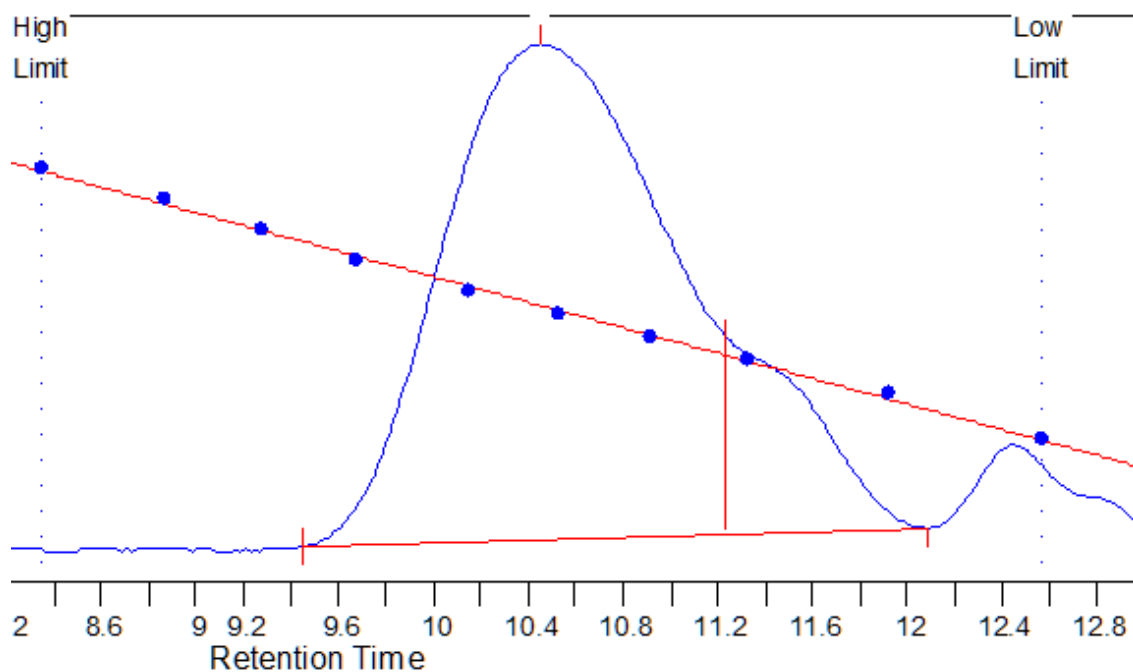


# 4.17. Poly-191c



## 6.2 Chromatogramme und Massenverteilungen der Poly(phenylen)e Poly-191b/c

### 6.2.1 Poly-191b Tabelle 19, Eintrag 1



#### MW Averages

Mp: 26343

Mn: 12337

Mv: 23768

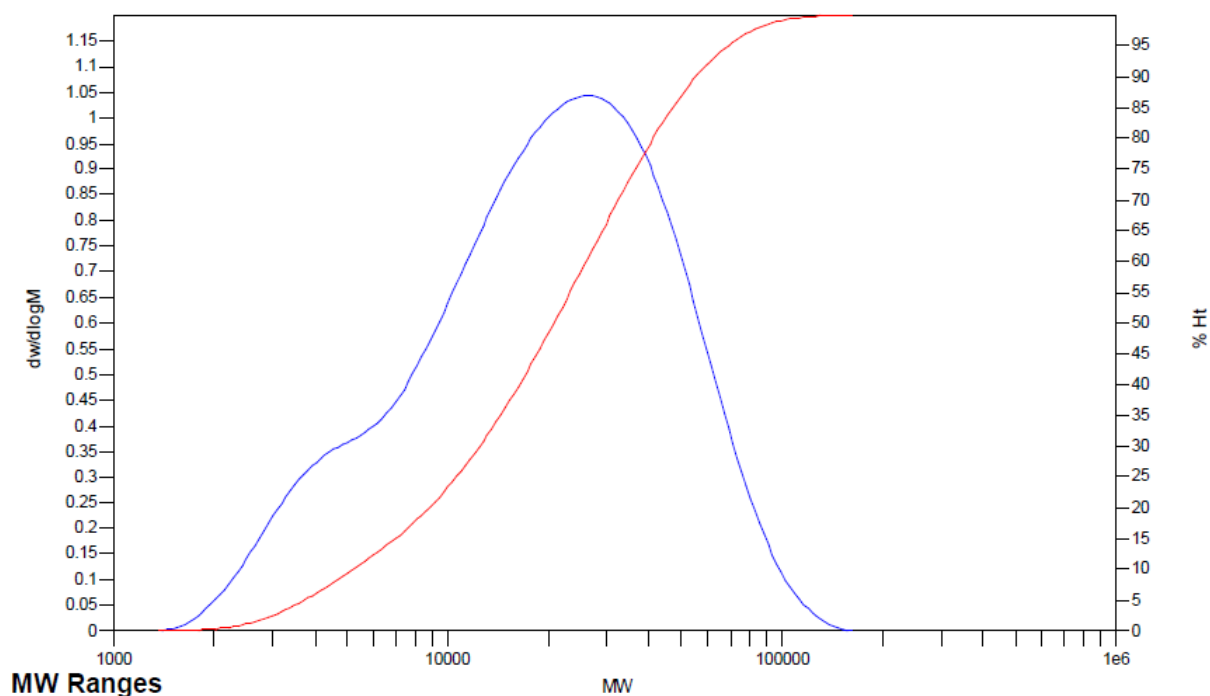
Mw: 26019

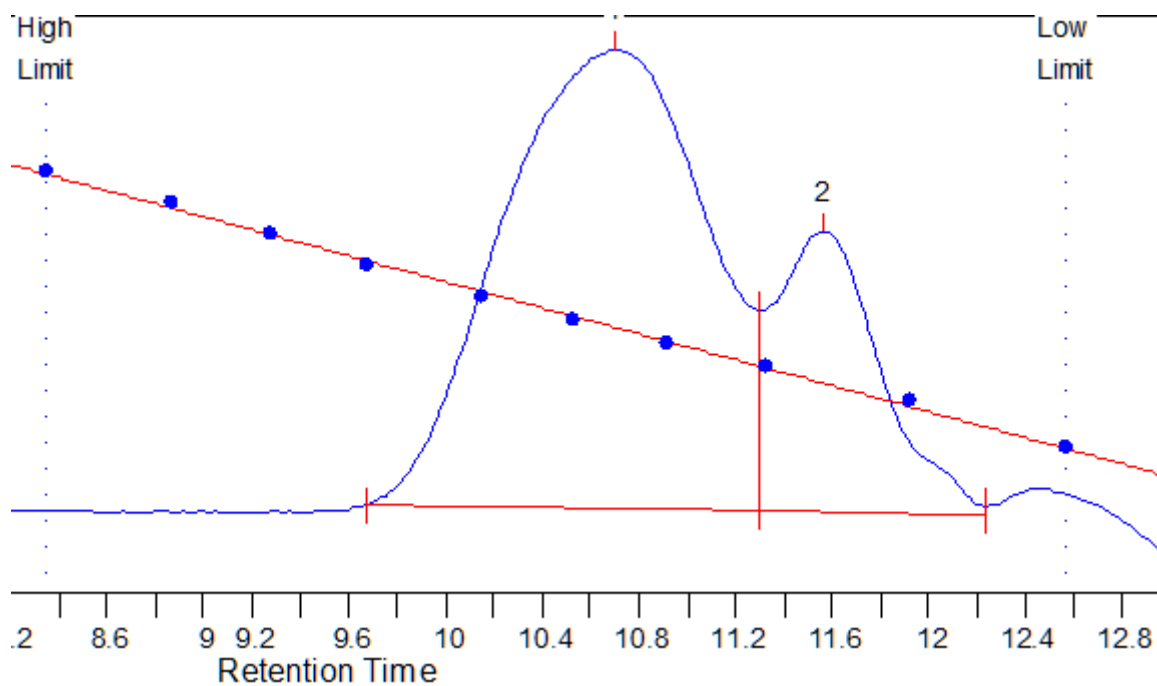
Mz: 42654

Mz+1: 58227

PD: 2.1090

#### Distribution Plots



**6.2.2 Poly-191b** Tabelle 19, Eintrag 2**MW Averages**

Mp: 16740

Mn: 15303

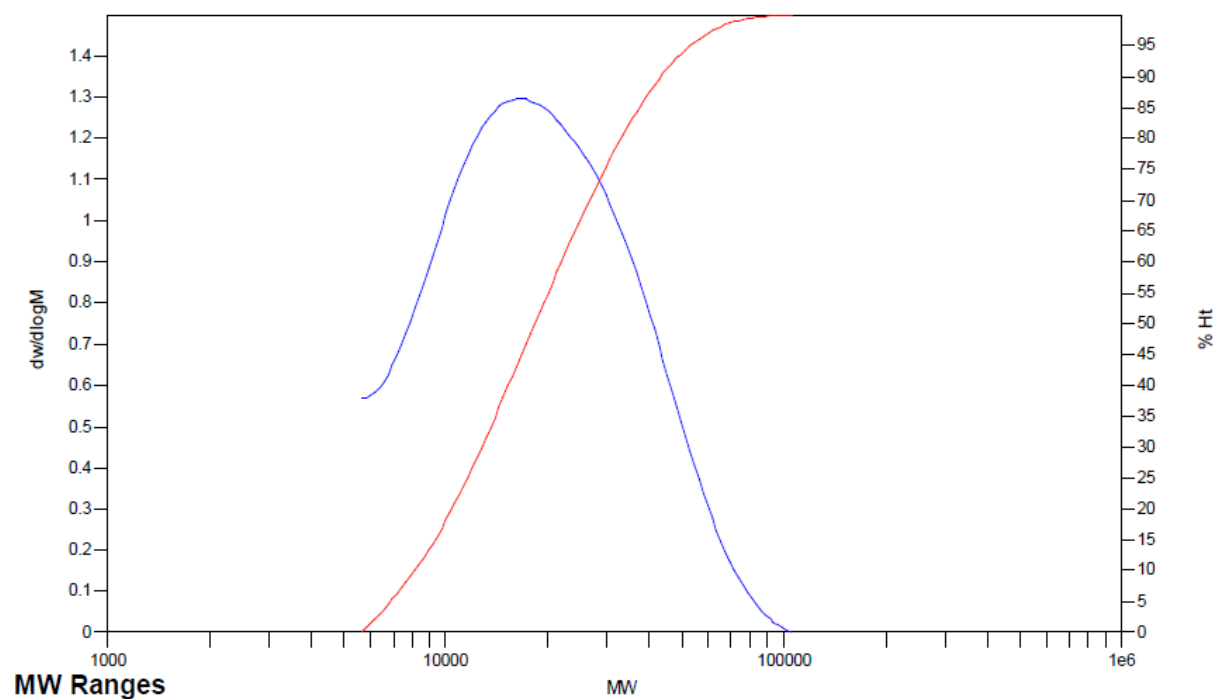
Mv: 21037

Mw: 22278

Mz: 31844

Mz+1: 42035

PD: 1.4558

**Distribution Plots**

**MW Averages**

Mp: 3476

Mn: 2994

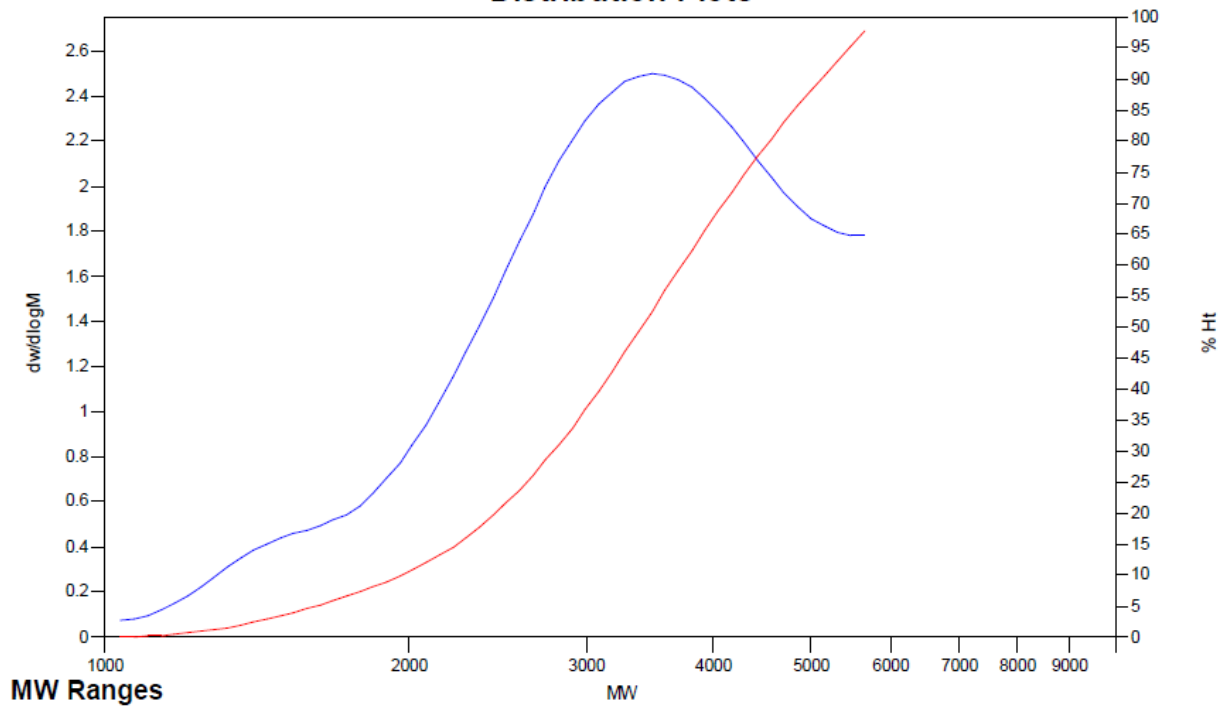
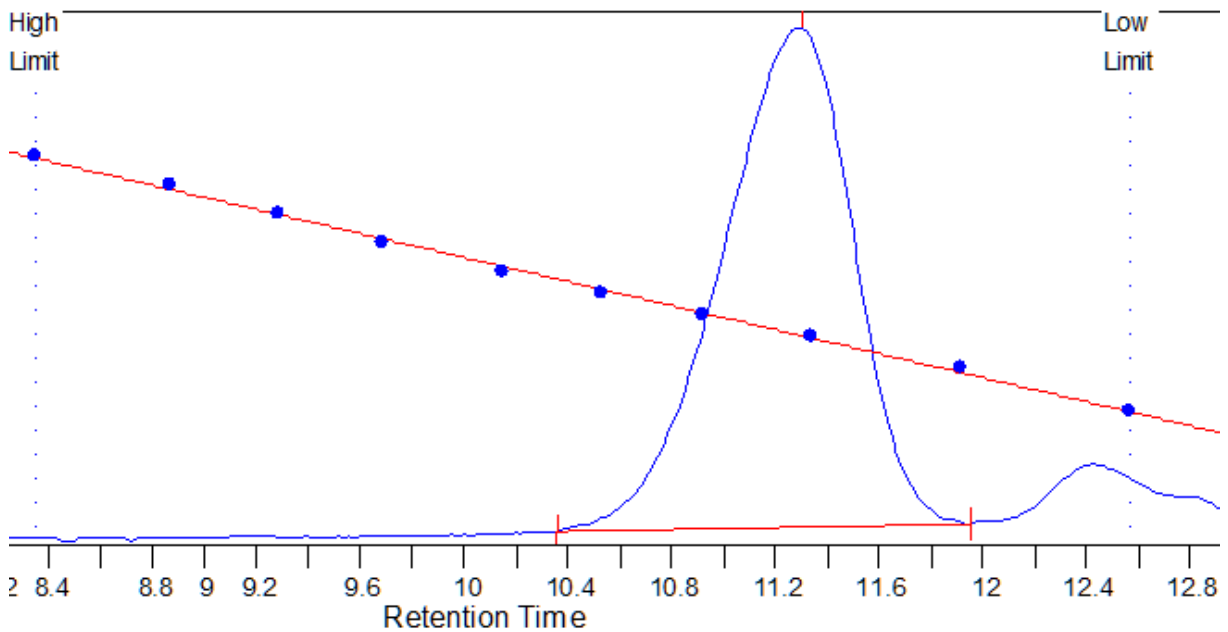
Mv: 3354

Mw: 3412

Mz: 3782

Mz+1: 4093

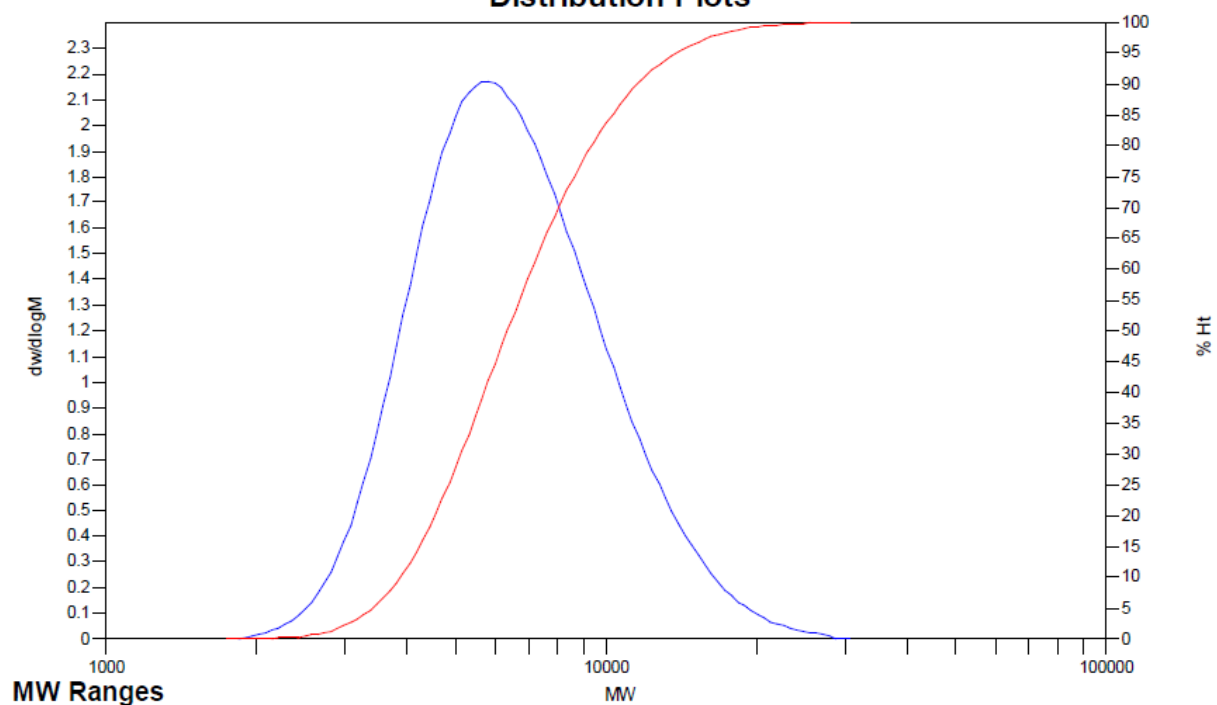
PD: 1.1396

**Distribution Plots****6.2.3 Poly-191b Tabelle 19, Eintrag 3**

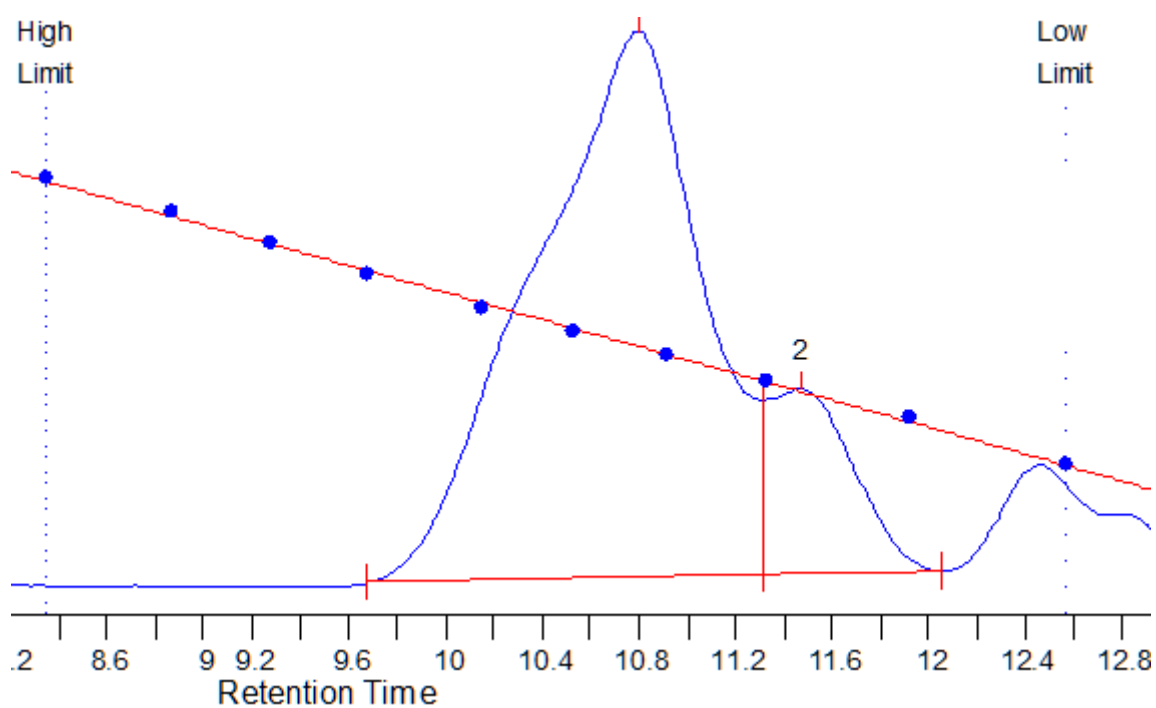
### MW Averages

|          |             |            |          |
|----------|-------------|------------|----------|
| Mp: 5639 | Mn: 5903    | Mv: 6864   | Mw: 7064 |
| Mz: 8619 | Mz+1: 10592 | PD: 1.1967 |          |

### Distribution Plots



### 6.2.4 Poly-191c Tabelle 19, Eintrag 4





**MW Averages**

Mp: 13963

Mn: 14711

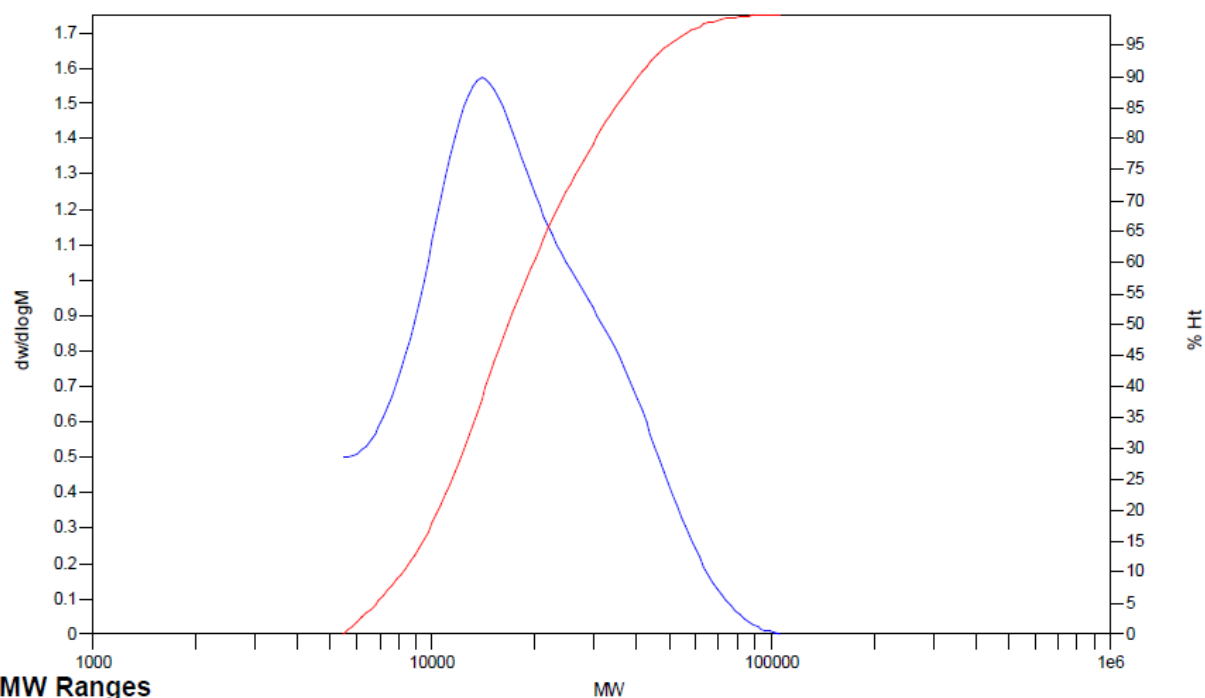
Mv: 19687

Mw: 20797

Mz: 29627

Mz+1: 39685

PD: 1.4137

**Distribution Plots****MW Ranges****MW Averages**

Mp: 4168

Mn: 3541

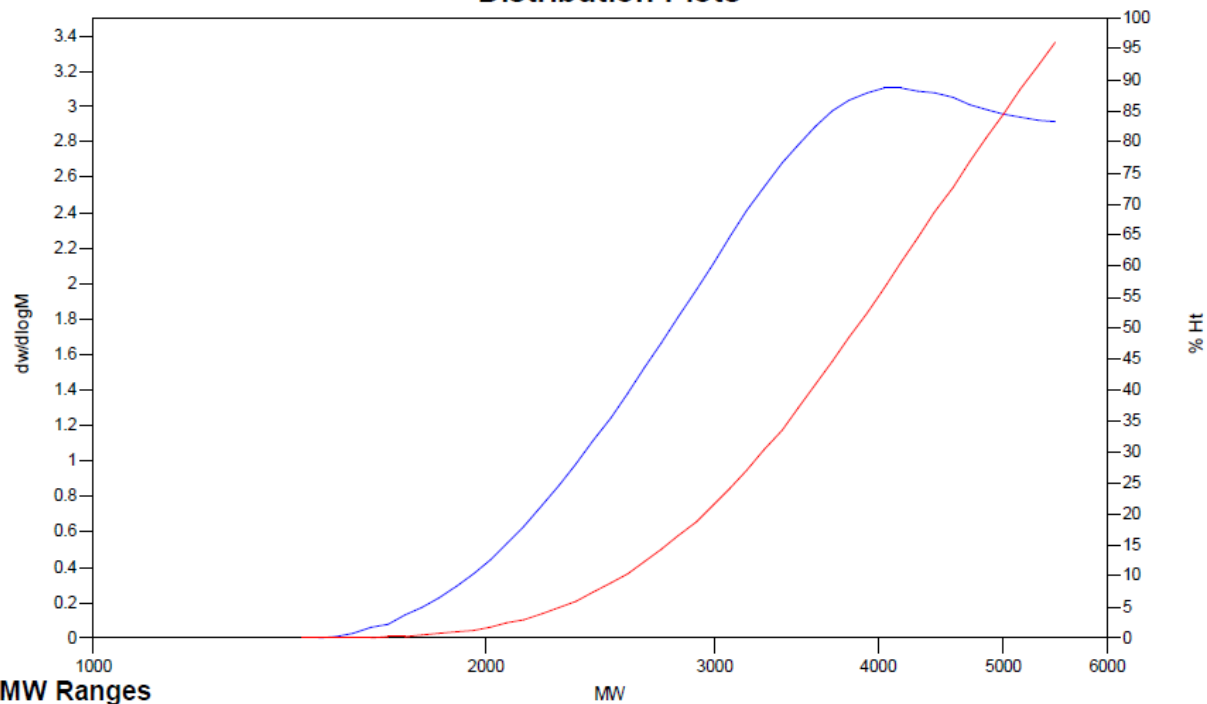
Mv: 3766

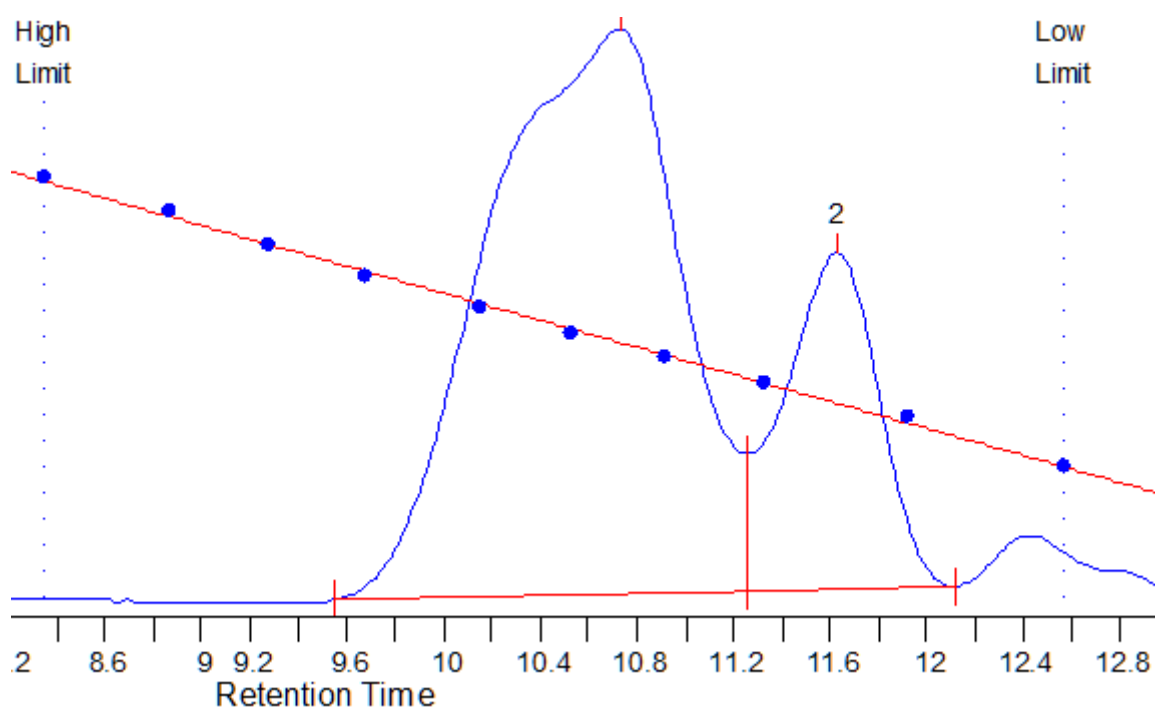
Mw: 3803

Mz: 4042

Mz+1: 4250

PD: 1.0740

**Distribution Plots****MW Ranges**

**6.2.5 Poly-191c** Tabelle 19, Eintrag 5**MW Averages**

Mp: 15758

Mn: 18150

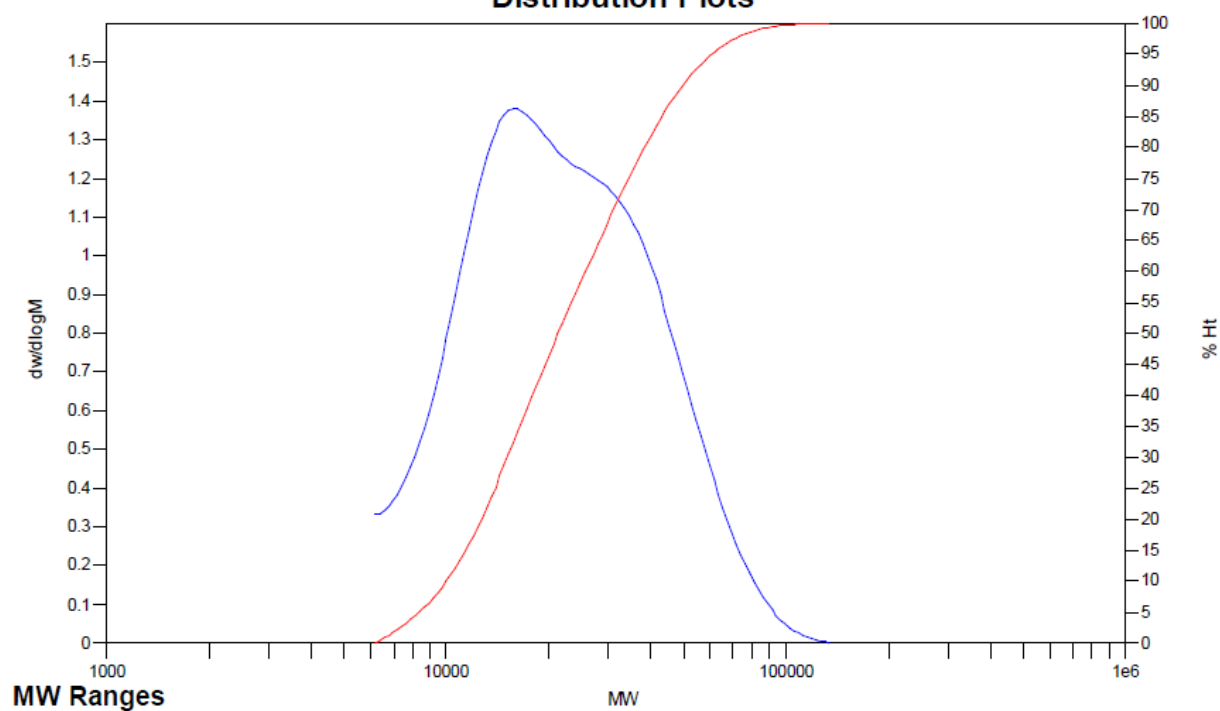
Mv: 24592

Mw: 25981

Mz: 36742

Mz+1: 48554

PD: 1.4315

**Distribution Plots**

**MW Averages**

Mp: 3080

Mn: 3151

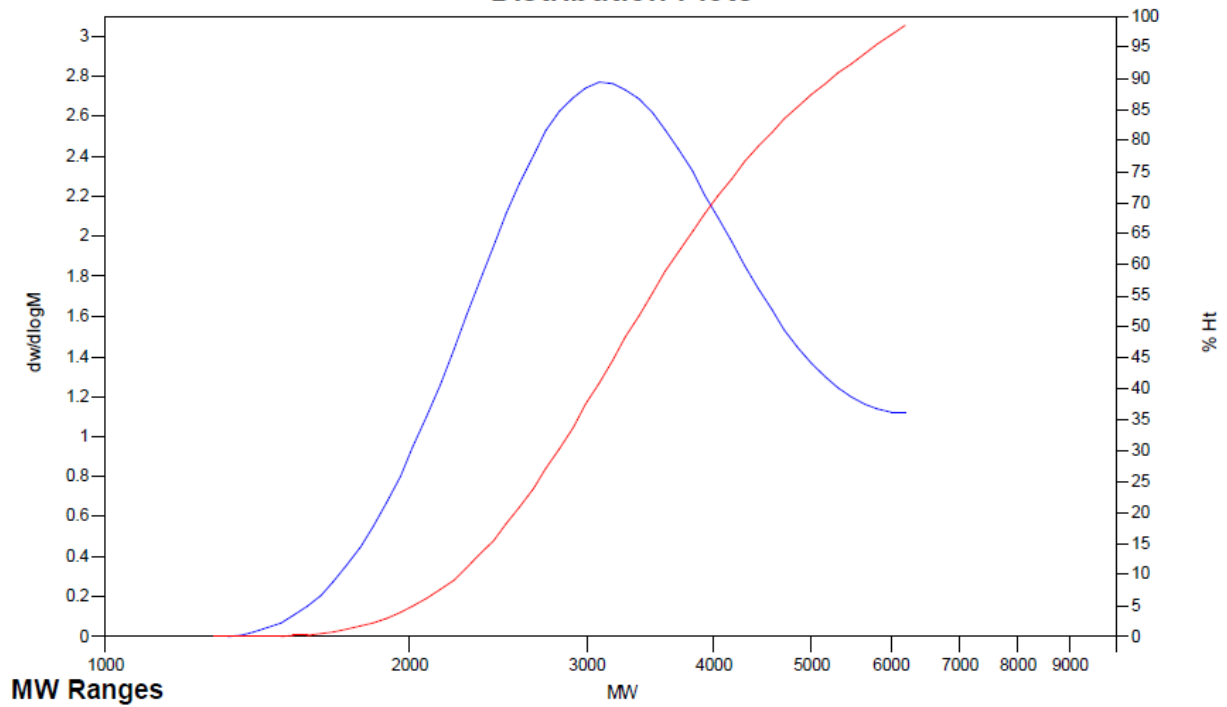
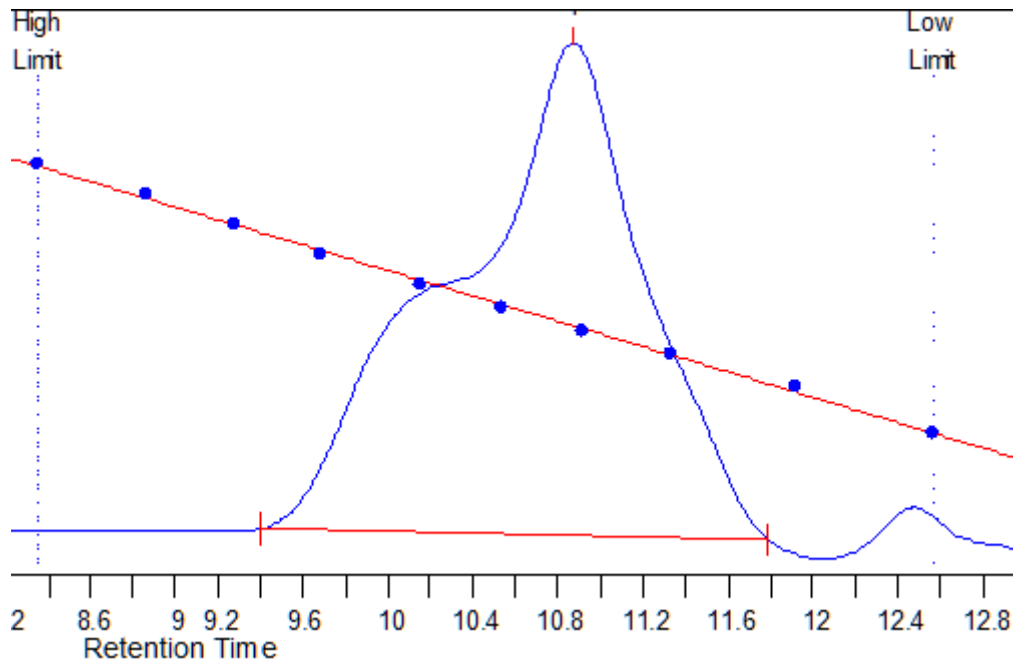
Mv: 3423

Mw: 3473

Mz: 3819

Mz+1: 4163

PD: 1.1022

**Distribution Plots****6.2.6 Poly-191c Tabelle 19, Eintrag 6**

**MW Averages**

Mp: 12373

Mn: 12492

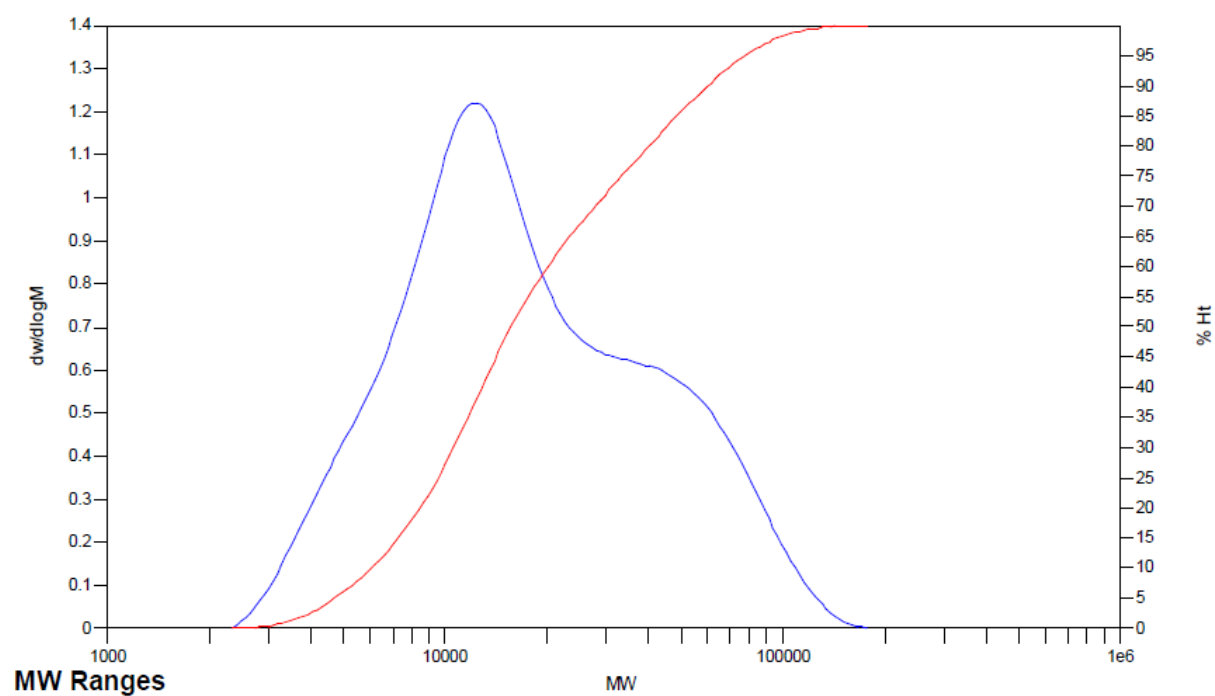
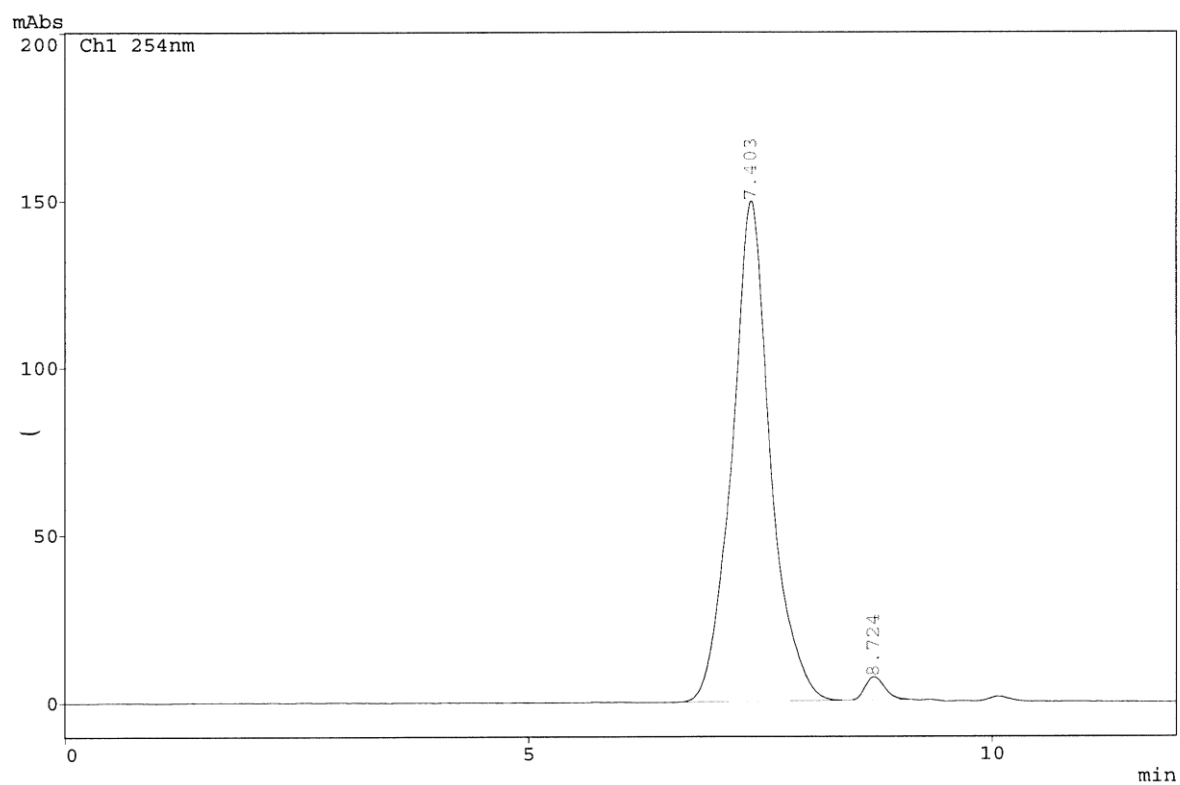
Mv: 22412

Mw: 24996

Mz: 47221

Mz+1: 69247

PD: 2.0010

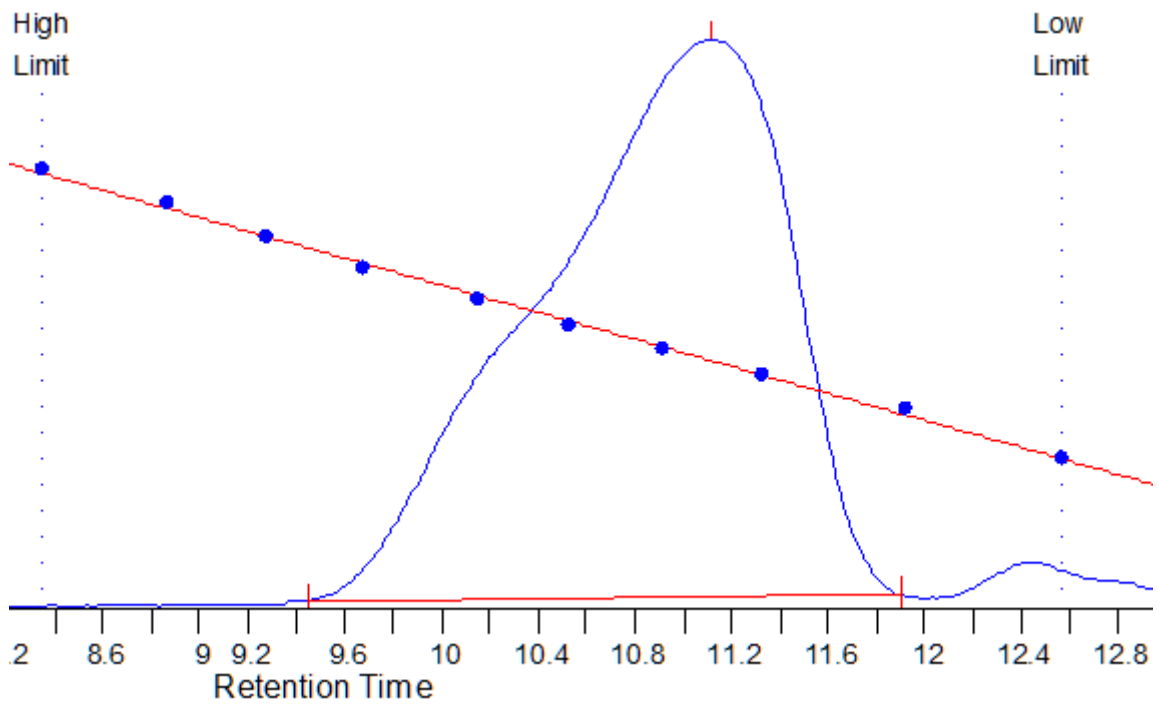
**Distribution Plots****6.2.7 Poly-191b Tabelle 19, Eintrag 7**

## \*\*\* Peak Report \*\*\*

| PKNO | ChNO | TIME  | AREA    | MK | PURITY.UP | PURITY.DOWN | IDNO | CONC     |
|------|------|-------|---------|----|-----------|-------------|------|----------|
| 1    | 1    | 7.403 | 4301204 |    |           |             |      | 97.6909  |
| 2    | 1    | 8.724 | 101665  | V  |           |             |      | 2.3091   |
|      |      |       |         |    |           |             |      | -----    |
|      |      |       |         |    |           |             |      | 4402869  |
|      |      |       |         |    |           |             |      | 100.0000 |

$t_R = 7,403 \text{ min}$   
 $V_E = 11,101 \text{ ml}$   
 $M_w \approx 2,586 \text{ Da}$

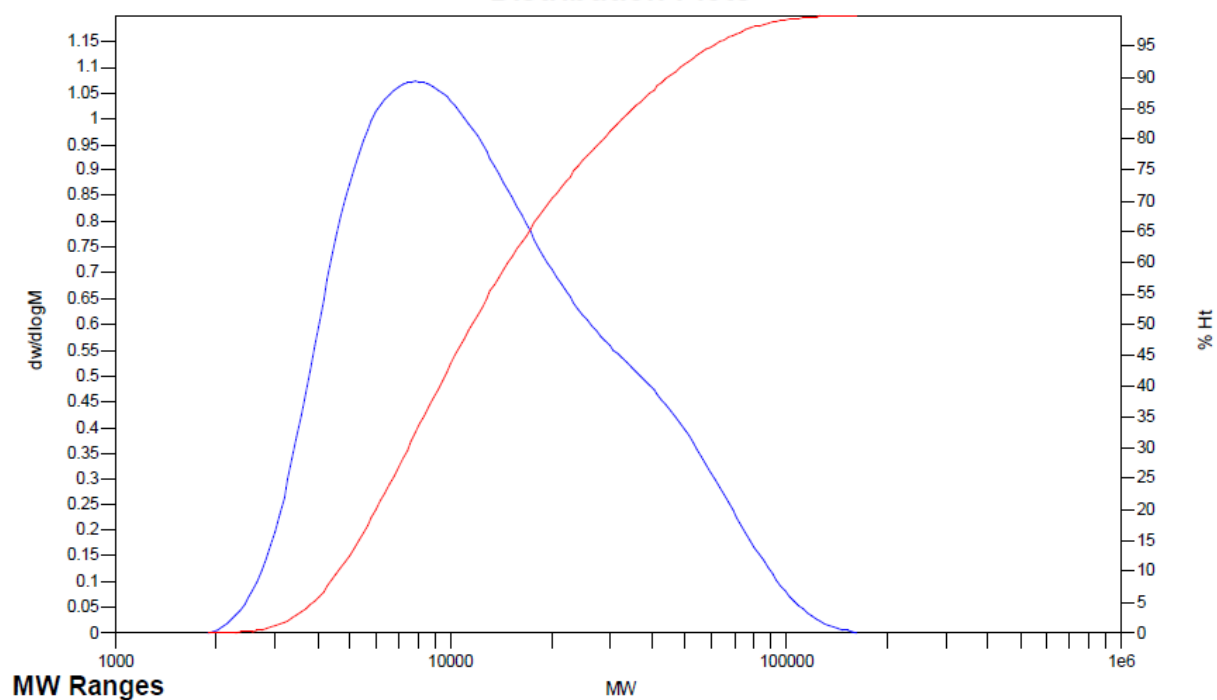
## 6.2.8 Poly-191b Tabelle 19, Eintrag 8



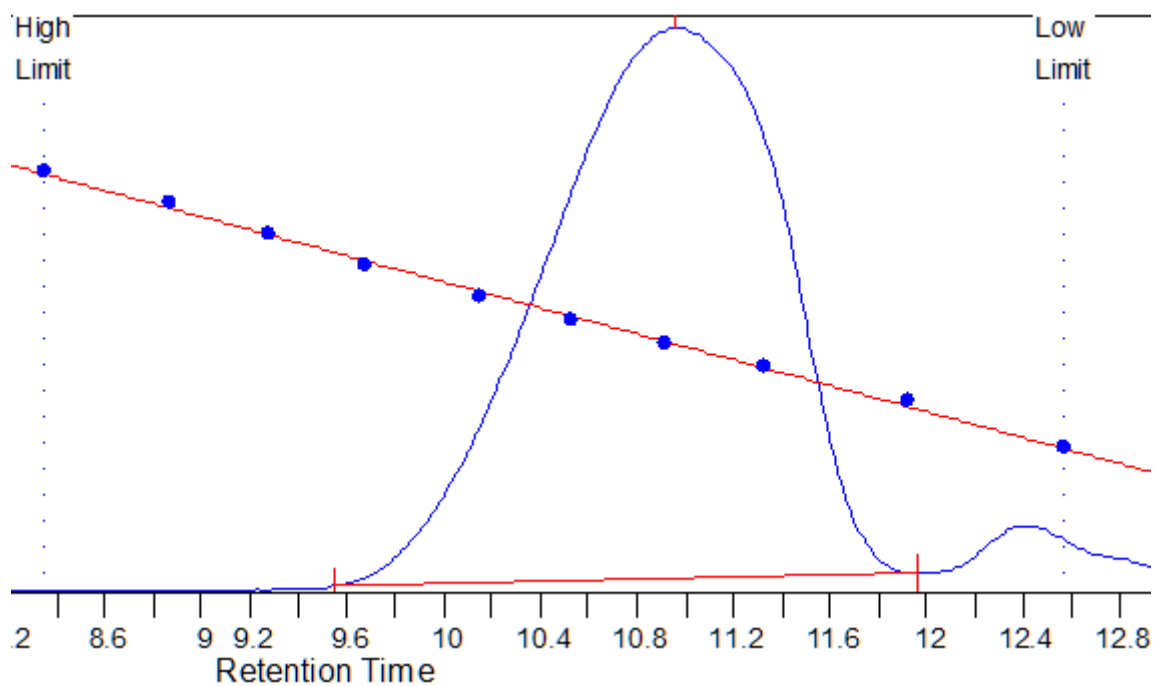
### MW Averages

|           |             |            |           |
|-----------|-------------|------------|-----------|
| Mp: 7863  | Mn: 9364    | Mv: 16608  | Mw: 18652 |
| Mz: 37627 | Mz+1: 58903 | PD: 1.9919 |           |

### Distribution Plots



### 6.2.9 Poly-191b Tabelle 19, Eintrag 9



**MW Averages**

Mp: 10321

Mn: 9375

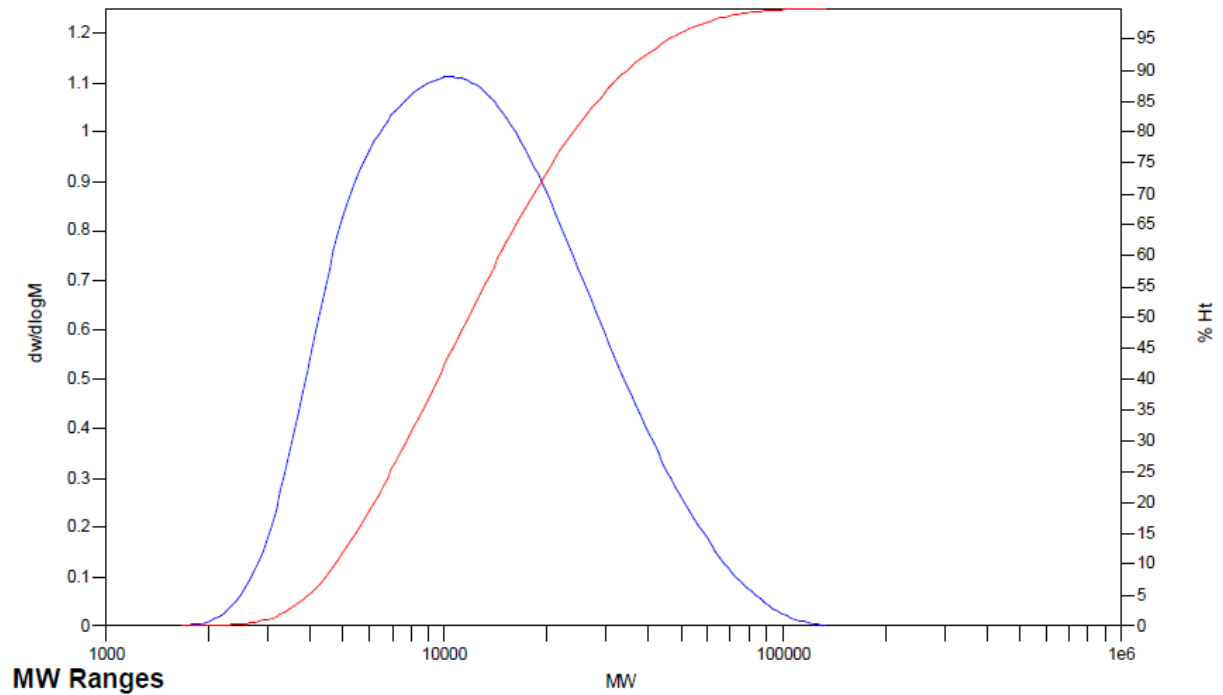
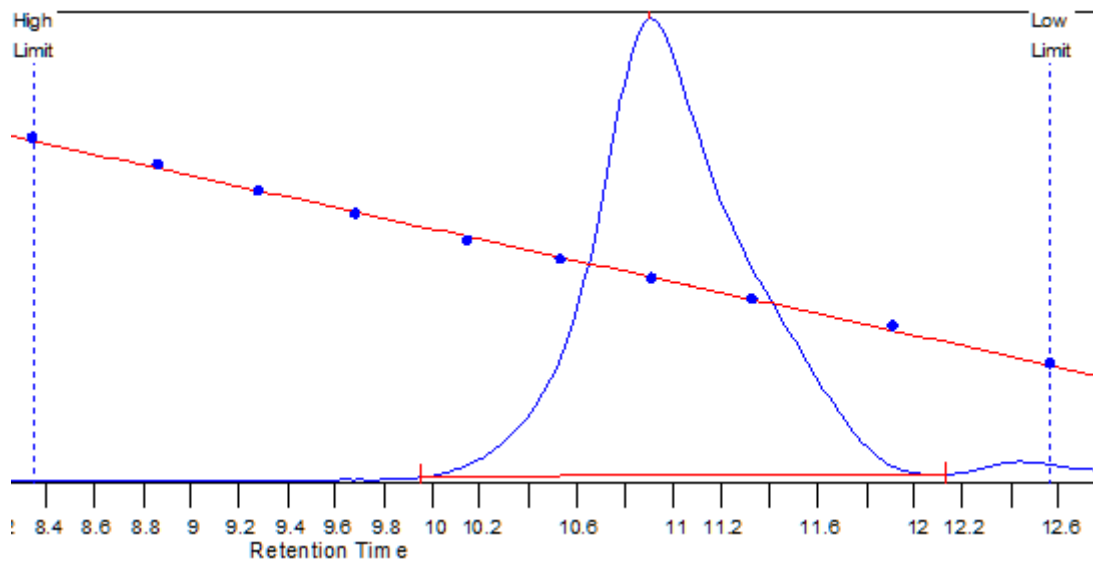
Mv: 14876

Mw: 16263

Mz: 28640

Mz+1: 44202

PD: 1.7347

**Distribution Plots****6.2.10 Poly-191b Tabelle 19, Eintrag 10**

# MW Averages

Mp: 11647

Mn: 8040

Mv: 10790

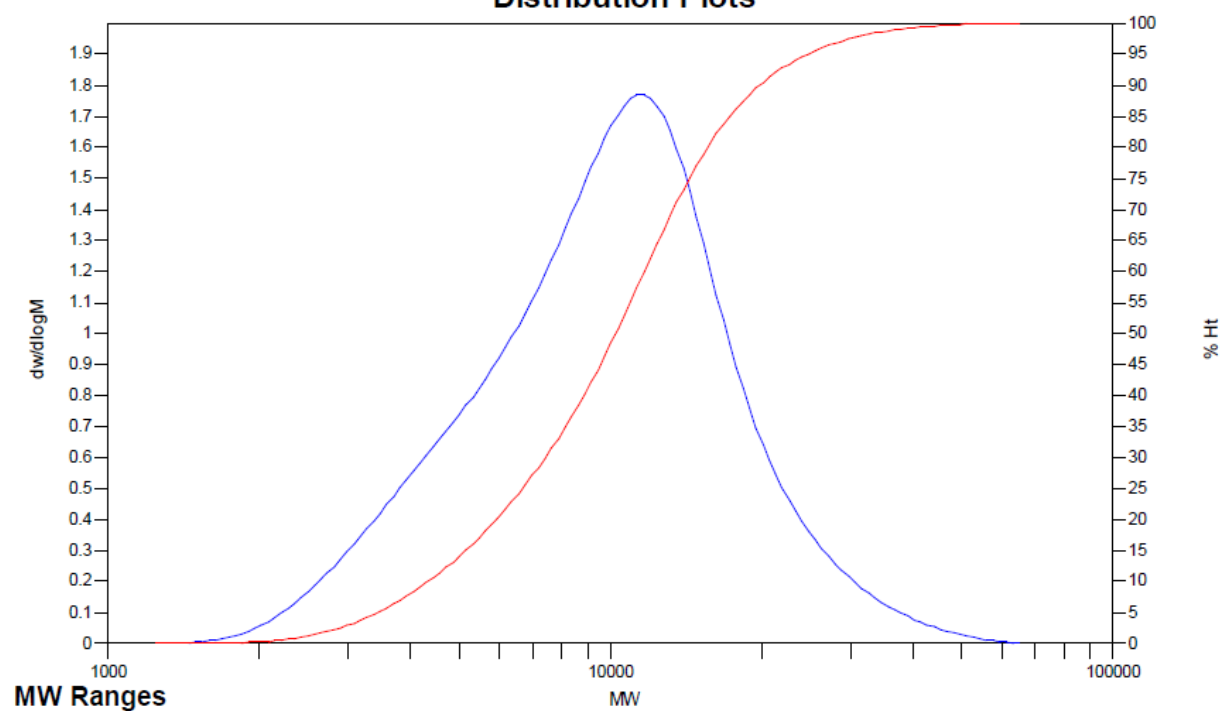
Mw: 11325

Mz: 15458

Mz+1: 20618

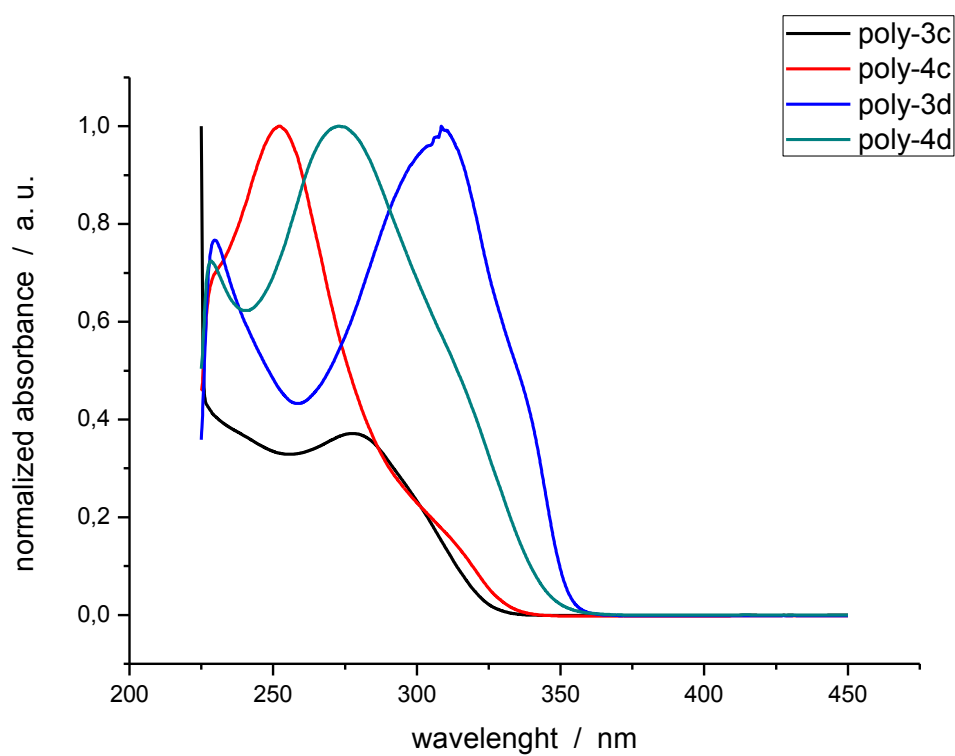
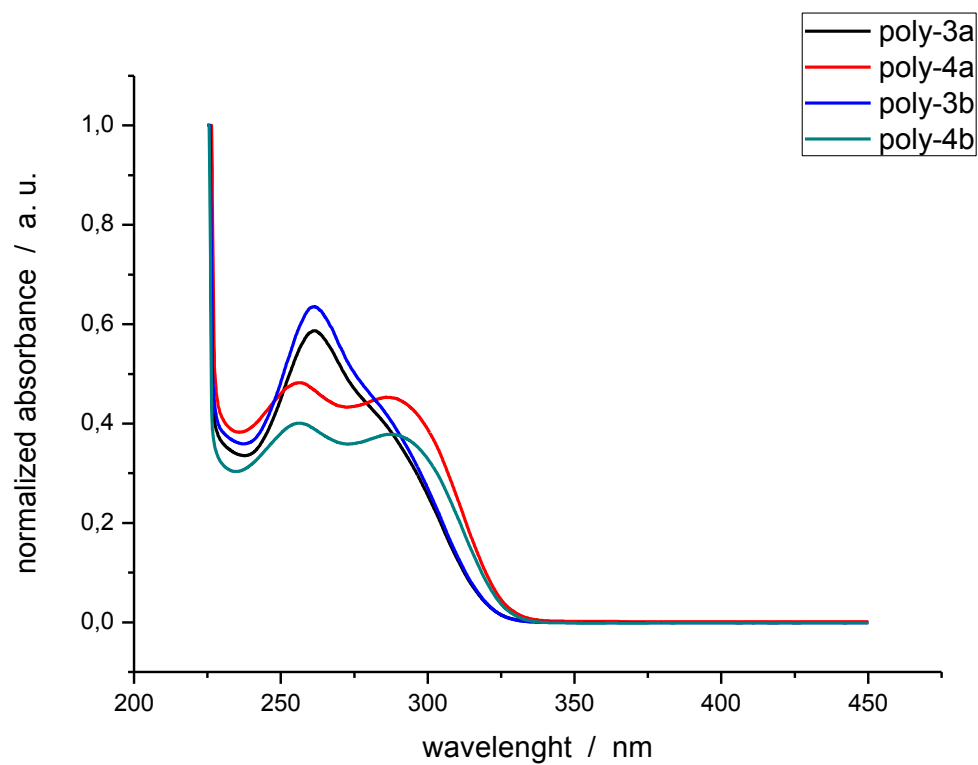
PD: 1.4086

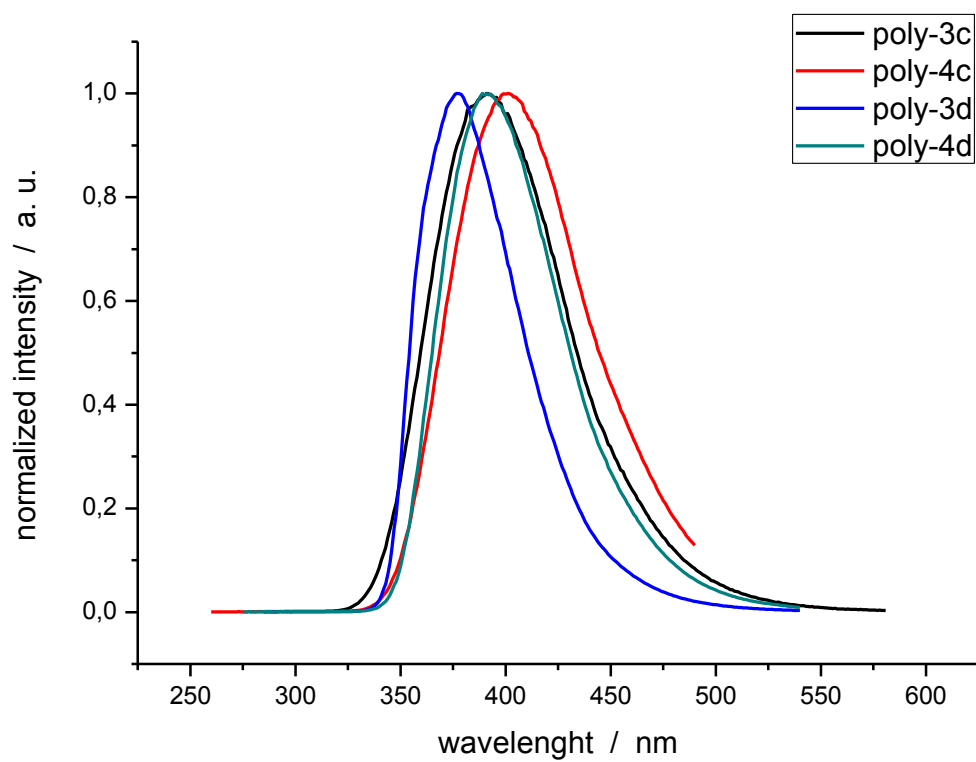
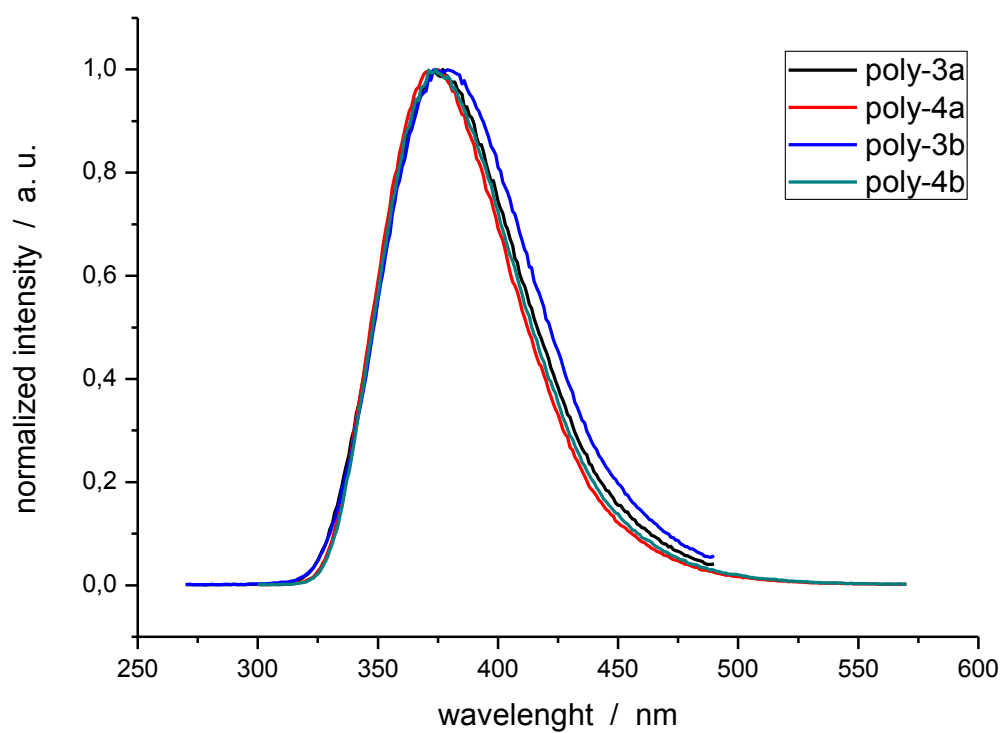
## Distribution Plots



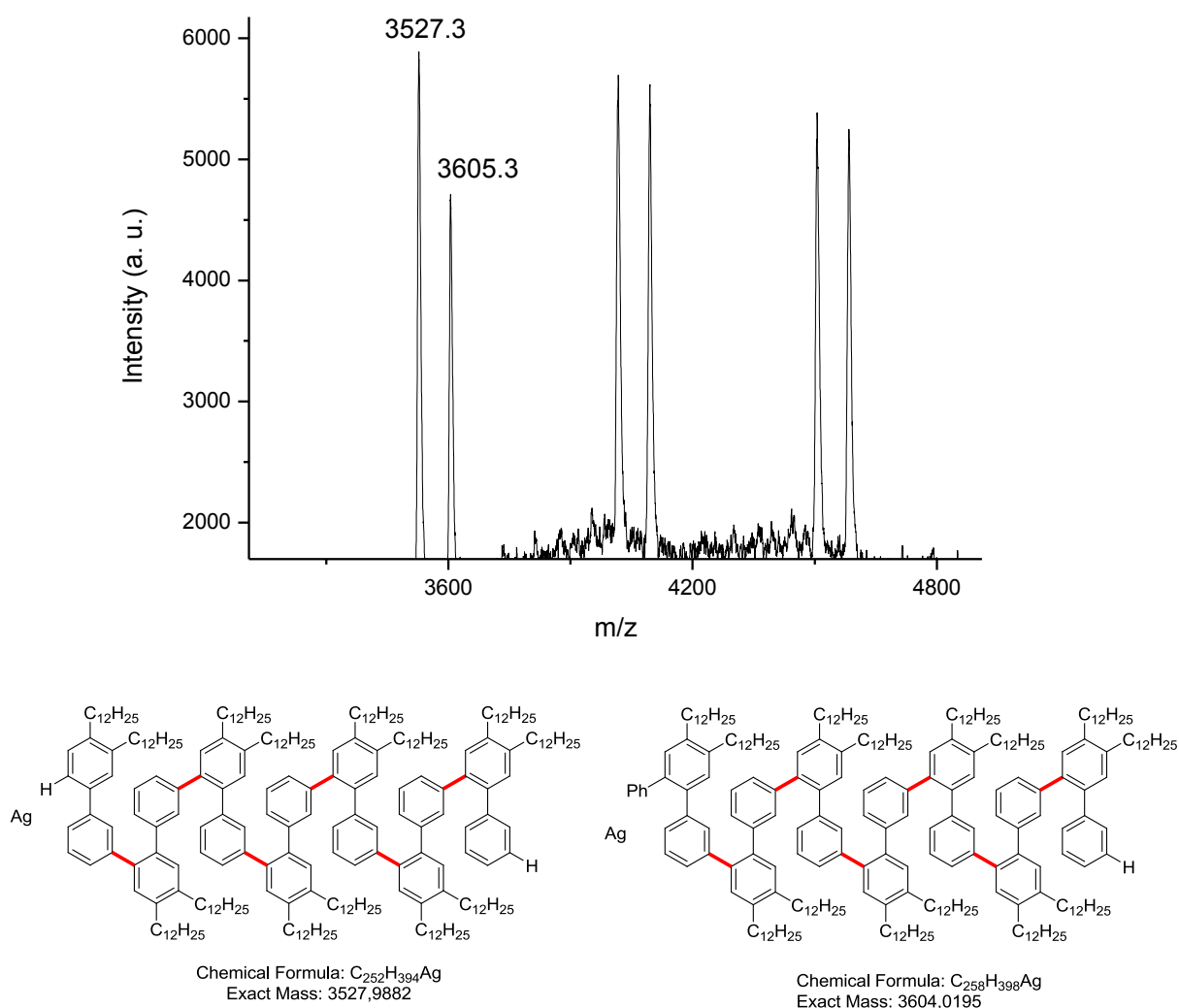


### 6.3 Photoabsorptions- und Photoemissionsspektren der Polymere Poly-106a-d und Poly-107a-d

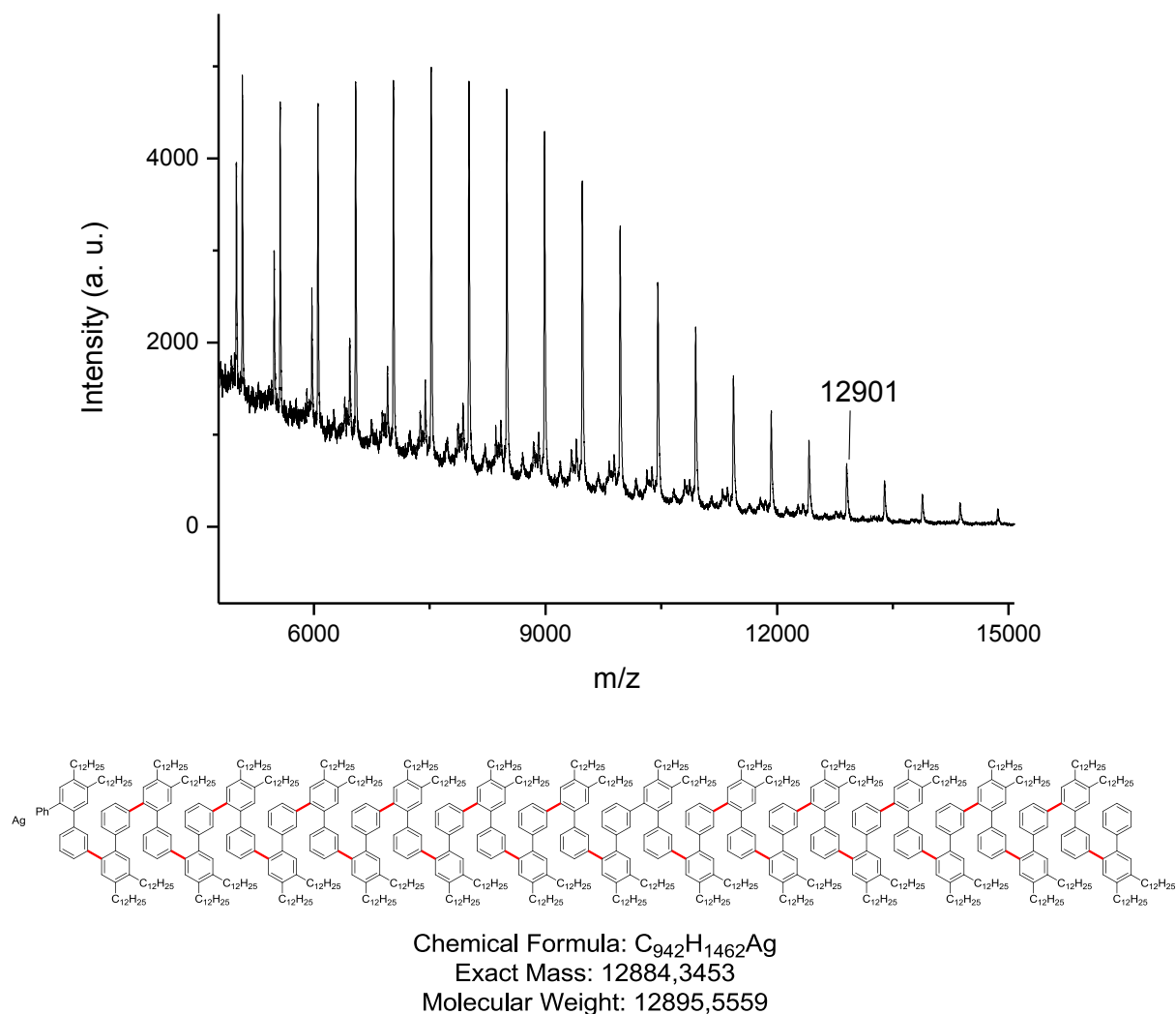




## 6.4 Details zum Massenspektrum vom Poly-191b (vgl. Abb.16)



Ausschnitt des MALDI-TOF Massenspektrums von Poly-191b hergestellt mit dem Katalysator  $Pd(Ph)Br(P^tBu_3)$ : Für niedrige Massen sind intensive Peaks für Spezies mit H-Endgruppe an beiden Termini erkennbar. Unten sind die Strukturformeln der Spezies für die Peaks mit einem Molekulargewicht von 3527 Da und 3605 Da gegeben.

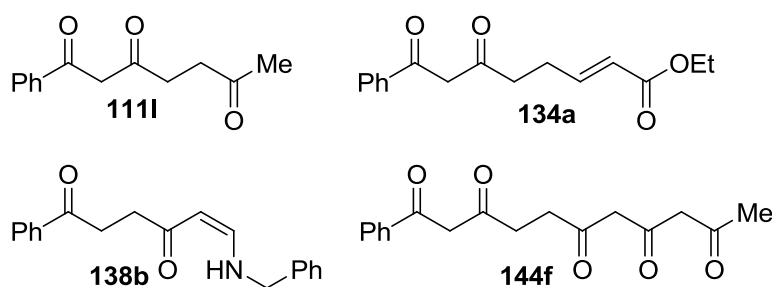


Ausschnitt des MALDI-TOF Massenspektrums von **Poly-191b** hergestellt mit dem Katalysator  $Pd(Ph)Br(P^tBu_3)$ : Die Intensität von Peaks für Spezies mit H-Endgruppen an beiden termini nimmt für höhere Molekulargewichte schnell ab. Ab einem Molekulargewicht von ca. 13.000 Da werden nur Signale für Spezies mit Phenyl-Endgruppe am Bor- und H-Endgruppe am Bromterminus detektiert.

## 6.5 Summary and Outlook

### 6.5.1 Synthesis of Polycarbonyl Compounds

The cobalt-catalyzed *Diels-Alder* reaction was utilized to regioselectively produce 3,4-unsaturated cyclohexenones which were subsequently converted into 1,3,6-tricarbonyl compounds (**111l**) *via* ozonolysis. Moreover, the addition of another C-C double bond to the substrates allowed the synthesis of tetracarboxyl compounds. 4,6-Dioxohexanal derivatives were transferred into isolable alkene derivatives (**134a**) by *Wittig* olefinations and  $\beta$ -keto aldehydes could be characterized by derivatization to vinologous amides (**138b**).

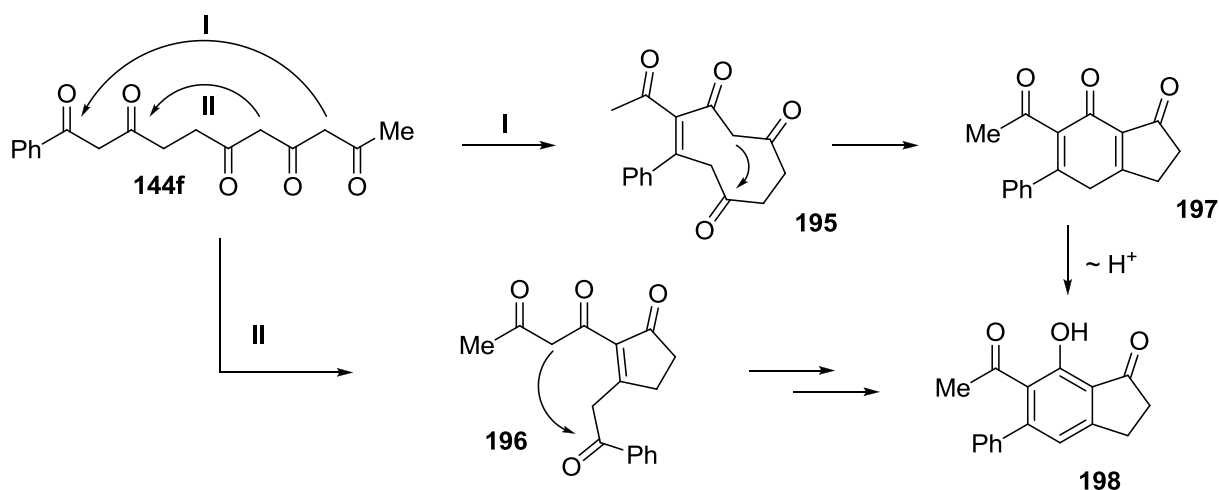


**Figure 1:** Selected carbonyl compounds presented in this work.

The combination of the cobalt-catalyzed *Diels-Alder* and 1,4-hydrovinylation reaction in a one-pot procedure generated substrates for the synthesis of a variety of pentacarboxyl derivatives (**144f**). By little variations of the starting materials this approach allowed the synthesis of pentacarboxyl compounds with tailored functional group distances.

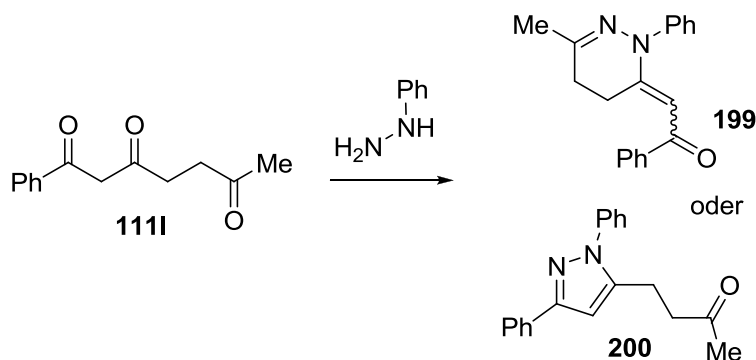
In this work the focus was primarily on synthesis, isolation and characterization of the desired polycarbonyls which was accomplished by complexation of 1,3-dicarbonyl subunits with boron trifluoride diethyl etherate to prevent keto-enol tautotomery. In this way NMR spectra of decreased complexity were obtained.

Future investigations could show if it is possible to covert the herein presented compounds into phenols or heterocyclic derivatives by selective condensation reactions. For example, pentacarboxyl **144f** could undergo an intermolecular cyclisation to form the highly substituted phenol **198**. This can be achived by two different reaction pathways **I** and **II** that both lead to product **198** *via* the possible intermediates **195** or **196** and **197**.



**Scheme 1:** Possible intermolecular cyclization pathways of compound **144f** leading to phenol derivative **198**.

In so doing, the desired cyclization cascade has to be initiated by proficient choice of the reaction conditions, because several side reactions are possible. With respect to the perceptions regarding this type of cyclizations recently achieved by *Kersten* the right reaction conditions for the favoured formation of product **198** may be found.

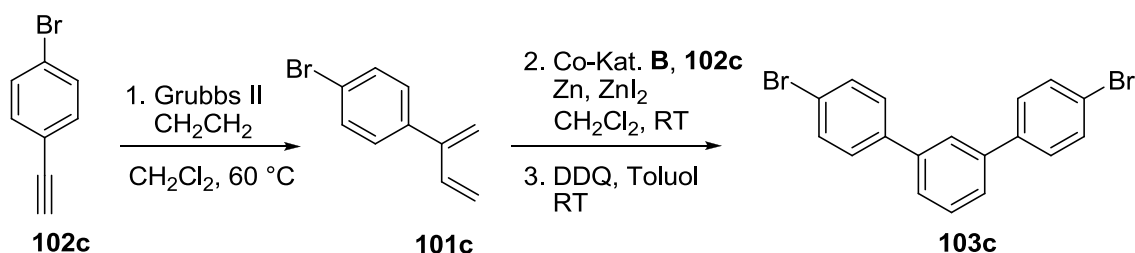


**Scheme 2:** Possible cyclizations to heterocycles **199** and **200** applying triketone **111I** and phenyl hydrazine.

Likewise, numerous possibilities for the formation of heterocycles from the presented polycarbonyl compounds are imaginable. The condensation of triketone **111I** and phenyl hydrazine by involvement of the carbonyl groups in 4- and 6-position leads to the six-membered heterocycle **199**, while condensation of the 1,3-dicarbonyl moiety gives rise to the pyrazole derivative **200**. In both cases, the also possible formation of the regioisomer has to be taken into respect. It would be interesting to find out if these transformations can be carried out selectively by exact adjustment of the reaction conditions.

## 6.5.2 Synthesis of Starting Materials für the Surface-Assisted Generation of Nanostructures

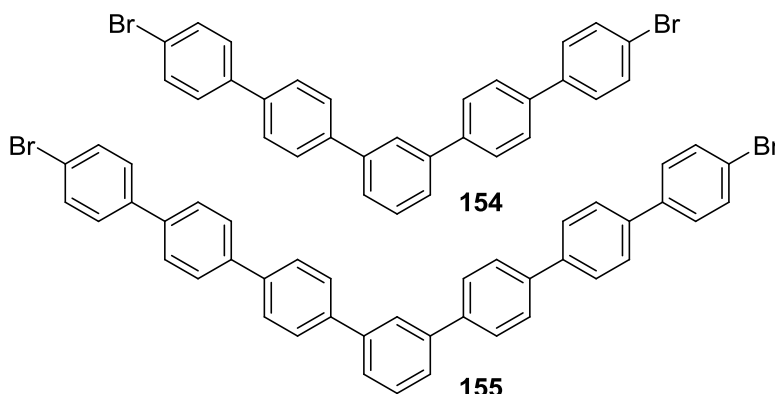
In this work a range of bromo-substituted *m*- and *p*- terphenyl derivatives could be generated by means of the cobalt-catalyzed *Diels-Alder* reaction. Among these, especially DMTP (**103c**) could be very successfully applied in the surface-assisted synthesis of organic and metal-organic nanostructures.



**Scheme 3:** Synthesis of DMTP (**103c**) from 4-bromophenylacetylene.

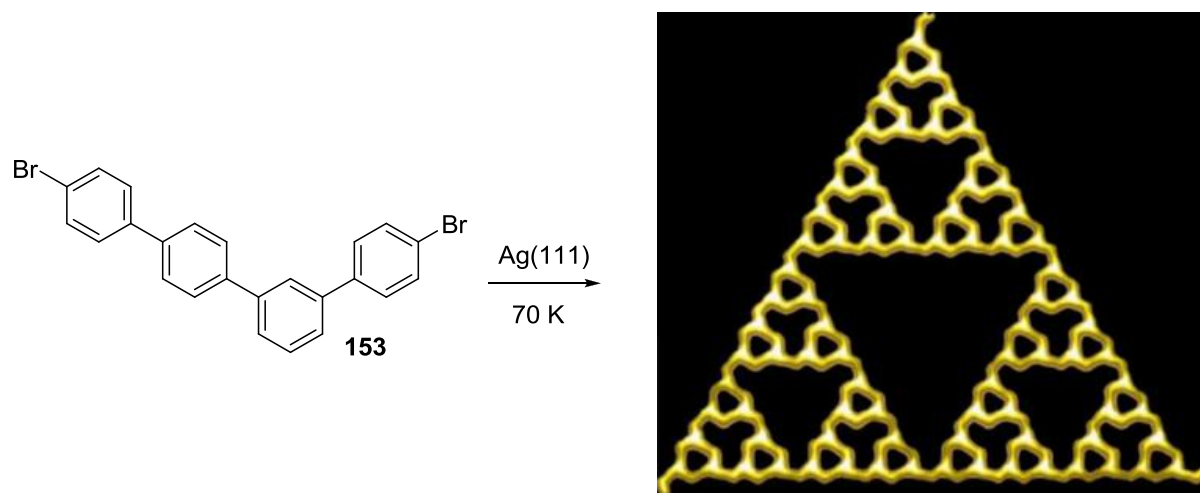
3,3'',5,5''-Tetrabromo-*p*-terphenyl (**104d**) could be synthesized *via Suzuki* cross-coupling starting from easily available materials and was applied in the synthesis of two-dimensional networks.

The successful application of iodo-functionalized substrates to the cobalt-catalyzed *Diels-Alder* reaction in combination with the Suzuki cross coupling reaction gave rise to higher homologues of DMTP (**154**, **155**). Shortly, new surface-assisted synthesized materials will be presented starting from these materials. By the same means as the model hyperbenzene (**147**) the hydrocarbon macrocycles [30]- and [42]-honeycombene can be synthesized from quinque- and septiphenylene **154** and **155**, respectively.



**Figure 2:** Higher homologues of DMTP.

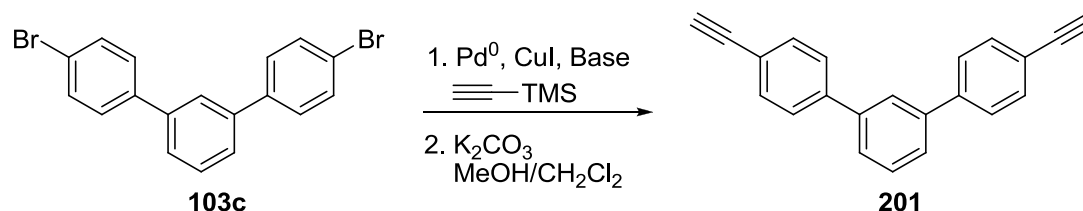
Also the unsymmetrical quaterphenyl derivative **153** gave striking results in the surface-assisted synthesis of nanostructures. The group of *Gottfried* very recently achieved to obtain molecular fractals from **153** at low temperatures on the basis of halogen bridges.



**Scheme 4:** Formation of *Sierpinski*-triangles from 4,4''-dibromo-1,1':3',1'':4'',1'''-quaterphenyl. The STM image of the fractal structure was obtained by deposition of **153** below 77 K.

Such fractal structures could in some circumstances also be obtained from the cyano-substituted analoga **164** and **171**. In this context, experiments regarding the generation of fractals stable at elevated temperatures are currently ongoing in the *Gottfried* group, whilst coordinative bonds to metal atoms such as cobalt will be exploited for the generation of these structures.

Moreover, numerous readily accessible starting materials for the application in surface chemistry are obtainable. For example, the already existing aromatic dibromides can be converted into the corresponding dialkynes *via* Sonogashira cross-coupling. The products can be applied in surface-assisted *Glaser*-type couplings.



**Scheme 5:** Synthesis of the dialkyne **201** from DMTP by *Sonogashira* coupling.

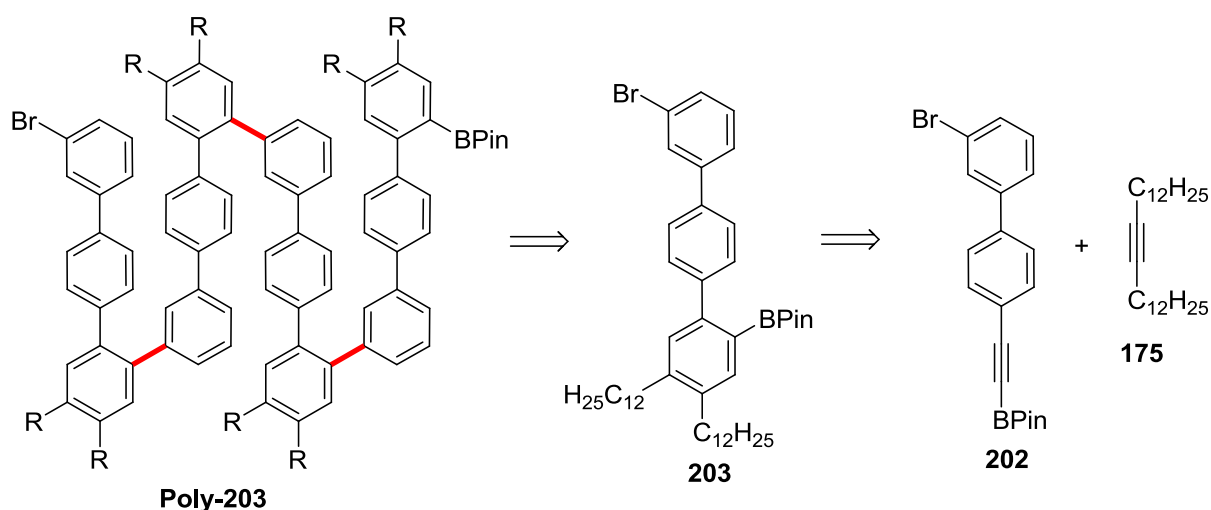


### 6.5.3 Synthesis of Bifunctional Building Blocks and Aromatic Polymers

The cobalt-catalyzed Diels-Alder reaction was used as key step in the synthesis of bromo- and boron-functionalized aromatics which were successfully converted into poly(phenylene)s of, in part, extraordinarily high molecular weight by *Suzuki* polycondensation. It has to be highlighted, that with these building blocks complex A/B-bifunctional monomers for application in SPC were generated for the first time. This type of monomers is hardly accessible by other means like iterative cross-coupling. The developed polymerization method was also suitable for the generation of *ortho*-poly(phenylene)s, which are also difficultly to obtain and mostly generated as oligomers of a few repeat units by other methods. Due to the incorporation of long solubilizing alkyl chains the generated polymers showed excellent solubility and could therefore be characterized by gel permeation chromatography, NMR-, IR-UV/Vis-, and photoemission spectroscopy as well as MALDI-TOF mass spectrometry.

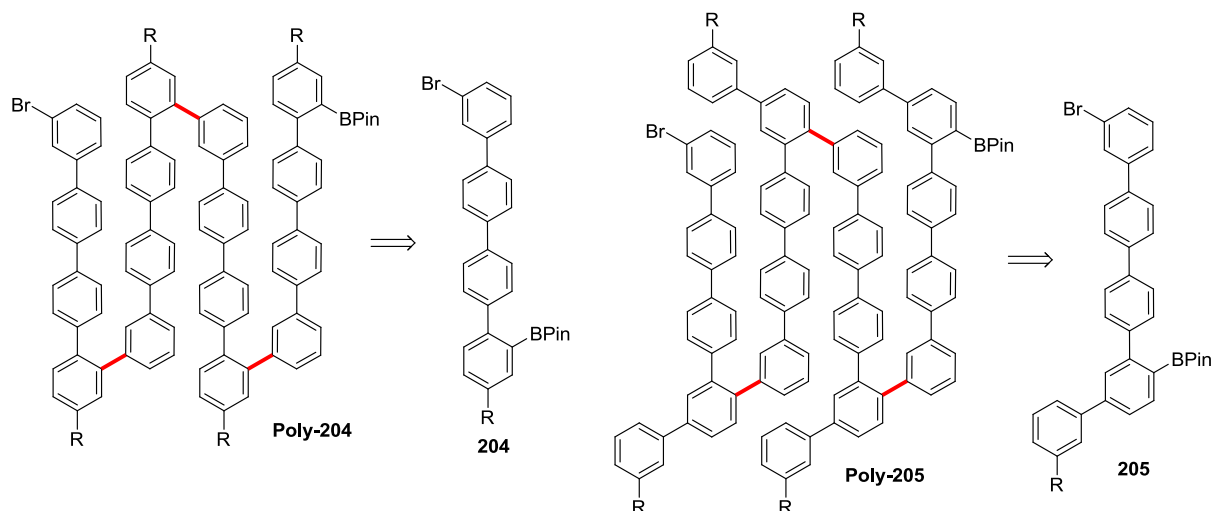
In the future a great range of poly(phenylene)s can be generated by the herein presented methods. Equally, the synthesis of functionalized polymers is possible, because the applied methods readily tolerate functional groups in the periphery of the substrates.

With respect to the synthesis of possible precursor polymers for oxidative cyclodehydrogenation a great variety of structures is imaginable, that can give rise to graphene nanoribbons. For example, the synthesis of building block **203** from the alkynylboronic ester **202** and hexacos-13-yne (**175**) would be possible.



**Scheme 6:** Proposed synthesis of the bifunctional building block **203** from the alkynylboronic ester **202** and hexacos-13-yne (**175**).

Monomer **203** results from the extension of monomer **191b** previously presented in this work by another phenylene unit. Polymerisation of monomer **203** by the presented method leads to the poly(phenylene) **Poly-203** that upon oxidative cyclodehydrogenation could form a laterally extended graphene nanoribbon. Especially *meta-ortho* connection of the monomers results in a number of interesting polymeric architectures with respect to subsequent oxidation of the polymers. Access to the monomers **204** and **205**, for example, would allow the generation of the polymers **Poly-204** and **Poly-205**, respectively.



**Scheme 7:** Hypothetical synthesis of poly(phenylene)s **Poly-204** and **Poly-205** from monomers **204** and **205**.

Due to shortness of time the oxidative cyclodehydrogenation of the polymers presented in this work could only be examined rudimentarily. This field in particular provides a great number of challenges for the near future. First of all, the polymers presented in this work should be investigated systematically in their behavior in the *Scholl* reaction and ways have to be found to characterize the oxidation products unambiguously. This can be achieved by means of IR, Raman, and fluorescence spectroscopy, but also by imaging techniques such as scanning tunneling microscopy. In the context of imaging of the oxidations products obtained, experiments in collaboration with the *Gottfried* group are planned, who have great expertise in the field of scanning tunneling microscopy. The perceptions gained from these investigations should afterwards be applied to the synthesis of laterally extended graphene nanoribbons such as those in the examples depicted herein, which are of particular interest in respect to the production of carbon-based nanoelectronics.

## 6.6 Abkürzungsverzeichnis

|                 |  |
|-----------------|--|
| AAV             | allgemeine Arbeitsvorschrift                     |
| Ac              | Acetyl   |
| AFM             | Rasterkraftmikroskopie                           |
| CA              | Cycloaddition                                    |
| CR              | Cycloreversion                                   |
| Cy              | Cyclohexyl                                       |
| d               | Tag  |
| dba             | Dibenzylidenaceton                               |
| DC              | Dünnschicht-Chromatographie                      |
| DDQ             | 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon          |
| DMAD            | Dimethyacetylendicarboxylat                      |
| DMB             | 2,3-Dimethyl-1,3-butadien                        |
| DMF             | <i>N,N</i> -Dimethylformamid                     |
| DMSO            | Dimethylsulfoxid                                 |
| DMTP            | 4,4'-Dibrom- <i>m</i> -terphenyl ( <b>103c</b> ) |
| dppe            | 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan                  |
| dppp            | 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan                 |
| EI              | Elektronenstoßionisation                         |
| eq              | Äquivalent                                       |
| ESI             | Elektrosprayionisation                           |
| Et              | Ethyl  |
| GC              | Gaschromatographie                               |
| ges.            | gesättigte                                       |
| GNR             | Graphen-Nanoband                                 |
| GPC             | Gel-Permeations-Chromatographie                  |
| h               | Stunde   |
| Hal             | Halogen  |
| HOMO            | <i>highest occupied molecular orbital</i>        |
| HRMS            | hochaufgelöste Massenspektrometrie               |
| <sup>i</sup> Pr | Isopropyl  |
| IR              | Infrarot(-Spektroskopie)                         |

|                 |  |
|-----------------|--|
| KG              | Kieselgel  |
| LUMO            | <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>         |
| M               | molar  |
| <i>m</i>        | <i>meta</i>  |
| M <sub>n</sub>  | zahlenmittlere molare Masse                        |
| M <sub>w</sub>  | gewichtsmittlere molare Masse                      |
| MALDI           | <i>matrix assisted laser desorption ionization</i> |
| Me              | Methyl   |
| min             | Minute   |
| MS              | Massenspektrometrie                                |
| MTBE            | Methyl- <i>tert.</i> -butylether                   |
| <sup>n</sup> Bu | <i>n</i> -Butyl                                    |
| <sup>n</sup> Pr | <i>n</i> -Propyl                                   |
| NMR             | Kernresonanz                                       |
| <i>o</i>        | <i>ortho</i>                                       |
| <i>p</i>        | <i>para</i>  |
| PD              | Polydispersität                                    |
| Ph              | Phenyl   |
| Pin             | Pinakolyl  |
| PS              | Polystyrol   |
| py-imin-Mes     | <i>N</i> -Mesitylpyridin-2-ylmethanimin            |
| RT              | Raumtemperatur                                     |
| SPC             | <i>Suzuki</i> -Polykondensation                    |
| STM             | Rastertunnelmikroskopie                            |
| TBABr           | Tetrabutylammoniumbromid                           |
| <sup>t</sup> Bu | <i>tert.</i> -Butyl                                |
| THF             | Tetrahydrofuran                                    |
| TMS             | Trimethylsilyl                                     |
| TOF             | <i>time of flight</i>                              |
| Tol             | Tolyl  |
| Ts              | Tosyl  |
| VE              | Valenzelektronen                                   |
| wässr.          | wässrige   |

## 6.7 Literatur

---

- <sup>1</sup> M. A. Bohn, A. Schmidt, G. Hilt, M. Dindaroglu, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9689–9693.
- <sup>2</sup> a) G. Hilt, T. J. Korn, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2783–2785; b) G. Hilt, J. Janikowski, W. Hess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5204–5206.
- <sup>3</sup> a) G. Hilt, J. Treutwein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8500–8502; b) G. Hilt, A. Paul, J. Treutwein, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1536–1539.
- <sup>4</sup> J. Treutwein, G. Hilt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6811–6813.
- <sup>5</sup> G. Hilt, F.-X. du Mesnil, S. Lüers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *113*, 387–389.
- <sup>6</sup> G. Hilt, T. Vogler, W. Hess, F. Galbiati, *Chem. Commun.* **2005**, 1474–1475.
- <sup>7</sup> G. Hilt, J. Janikowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5243–5245.
- <sup>8</sup> M. Lautens, W. Tam, J. C. Lautens, L. G. Edwards, C. M. Crudden, A. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6863–6879.
- <sup>9</sup> G. Hilt, W. Hess, T. Vogler, C. Hengst, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5170–5181.
- <sup>10</sup> G. Hilt, C. Hengst, W. Hess, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2293–2297.
- <sup>11</sup> a) M. Arndt, M. Dindaroglu, H.-G. Schmalz, G. Hilt, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6236–6239; b) M. Arndt, M. Dindaroglu, H.-G. Schmalz, G. Hilt, *Synthesis* **2012**, *44*, 3534–3542.
- <sup>12</sup> a) F. Pünner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3617–3619; b) P. Röse, F. Pünner, G. Hilt, K. Harms, *Synlett* **2013**, *24*, 1101–1104.
- <sup>13</sup> F. Pünner, A. Schmidt, G. Hilt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1270–1273.
- <sup>14</sup> P. Mörschel, J. Janikowski, G. Hilt, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8952–8966.
- <sup>15</sup> a) J. Janikowski, Entwicklung eines Katalysatorsystems zur meta-selektiven Diels-Alder-Reaktion und [4+2+4]-Cycloaddition, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**, 13; b) W. Hess, Untersuchungen zu Kobalt-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen und [2+2+2]-Cycloadditionen, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2007**, 8; c) M. Danz, Synthese und Cobalt-katalysierte Umsetzungen von 1,3-Dienen, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2011**, 19; d) F. Pünner, Entwicklung neuer Kobalt- und Eisen-katalysierter

Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2013**, 5.

<sup>16</sup> G. Hilt, K. I. Smolko, B. V. Lotsch, *Synlett* **2002**, 1081–1084.

<sup>17</sup> G. Hilt, K. I. Smolko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2795–2797.

<sup>18</sup> G. Hilt, M. Danz, *Synthesis* **2008**, 2257–2263.

<sup>19</sup> Für ausgewählte Übersichtsartikel siehe: a) R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley VCH, Weinheim, **2003**; b) H.-G. Schmalz, *Ang. Chem Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1833–1836; c) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446–452; d) S. P. Nolan, H. Clavier, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3305–3316; e) A. H. Hoveyda, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4763–4792; f) A. Fürstner, *Science* **2013**, 341, 1229713; g) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3211–3226.

<sup>20</sup> a) A. H. Hoveyda, S. J. Malcolmson, S. J. Meek, A. R. Zhugralin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 34–44; b) H. M. A. Hassan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9100–9106; c) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3582–3603; d) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2794–2819; e) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4490–4527.

<sup>21</sup> a) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1–29; b) A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer* **2010**, 51, 2927–2946; c) S. Sutthasupa, M. Shiotsuki, F. Sanda, *Polymer Journal* **2010**, 42, 905–915.

<sup>22</sup> a) T. J. Katz, S. J. Lee, M. Nair, E. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7940–7942; b) T. J. Katz, E. B. Savage, S. J. Lee, M. Nair, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7942–7944.

<sup>23</sup> R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2518–2520.

<sup>24</sup> A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12388–12389.

<sup>25</sup> J. J. Lippstreu, B. F. Straub, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7444–7457.

<sup>26</sup> a) S. T. Diver, *J. Mol. Cat. A* **2006**, 254, 29–42; b) S. T. Diver, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 671–701.

<sup>27</sup> a) I. Dragutan, V. Dragutan, Albert Demonceau, L. Delaude, *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 2678–2720; b) M. Mori, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 121–135; c) H. Villar, M. Frings, C.

- Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 55–66; d) S. K. Chattopadhyay, S. Karmakar, T. Biswas, K. C. Majumdar, H. Rahaman, B. Roy, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3919–3952.
- <sup>28</sup> C. S. Poulsen, R. Madsen, *Synthesis* **2003**, 1–18.
- <sup>29</sup> J. Renaud, C.-D. Oberer, L. Oberer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3101–3104.
- <sup>30</sup> M. Rosillo, G. Domínguez, L. Casarrubios, U. Amador, J. Pérez-Castells, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2084–2093.
- <sup>31</sup> E. D. D. Calder, M. W. Grafton, A. Sutherland, *Synlett* **2014**, 1068–1080.
- <sup>32</sup> M. W. Grafton, L. J. Farrugia, A. Sutherland, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7199–7207.
- <sup>33</sup> G. Hilt, S. Roesner, *Synthesis* **2011**, 662–668.
- <sup>34</sup> M. Danz, G. Hilt, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 303–308.
- <sup>35</sup> A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley VCH, Weinheim, **2004**;
- <sup>36</sup> A. D. Schlüter, *J. Polym. Chem. A* **2001**, *39*, 1533–1556.
- <sup>37</sup> J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd Edition reprinted, **2001**, Nelson Thornes Ltd., Cheltenham, 29–30.
- <sup>38</sup> a) R. Tkachov, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, K. Boyko, V. Bakulev, A. Lederer, K. Sahre, B. Voit, A. Kiriya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2402–2407; b) H.-H. Zhang, C.-H. Xing, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13156–13159; c) K. Okamoto, C. K. Luscombe, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2424–2434; d) E. L. Lanni, A. J. McNeil, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16573–16579; e) A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236–7237; f) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16012–16013.
- <sup>39</sup> a) I. U. Rau, M. Rehahn, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2225–2238; b) T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1933–1952; c) B. Hohl, L. Bertschi, X. Zhang, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5418–5426.
- <sup>40</sup> U. Fahrenstich, K.-H. Koch, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 563.
- <sup>41</sup> A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.

- <sup>42</sup> C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6817–6855.
- <sup>43</sup> a) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640–7654; b) M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K. S. Mali, S. De Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18169–18172.
- <sup>44</sup> a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747; b) X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229–1232; c) A. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162; d) K. A. Ritter, J. W. Lyding, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 235–242; e) Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **2006**, *444*, 347–349.
- <sup>45</sup> L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540–2543.
- <sup>46</sup> Für eine Übersicht und mechanistische Einblicke siehe: a) M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930; b) A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2730–2744; c) M. Danz, R. Tonner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 377–379.
- <sup>47</sup> T. Yamamoto, Y. Hayashi, Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091–2097.
- <sup>48</sup> A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K. S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. De Feyter, K. Müllen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 126–132.
- <sup>49</sup> H. Arslan, J. D. Saathoff, D. N. Bunck, P. Clancy, W. R. Dichtel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12051–12054.
- <sup>50</sup> a) J. He, J. L. Crase, S. H. Wadumethrige, K. Thakur, L. Dai, S. Zou, R. Rathore, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13848–13857; b) C. S. Hartley, J. He, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8627–8636; c) S. M. Mathew, C. S. Hartley, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8425–8432.
- <sup>51</sup> S. M. Mathew, J. T. Engle, C. J. Ziegler, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6714–6722.
- <sup>52</sup> E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 68–73.



- <sup>53</sup> a) H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6356–6358; b) Y. Okamoto, *J. Polym. Sci. A* **2009**, *47*, 1731–1739.
- <sup>54</sup> a) E. Yashima, Y. Maeda, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1999**, *31*, 1033–1036; b) M. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5461–5466; c) G. Roelfes, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3230–3232; d) T. Yamamoto, M. Suginome, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 539–542.
- <sup>55</sup> A. Gourdon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950–6953.
- <sup>56</sup> M.-T. Nguyen, C. A. Pignedoli, D. Passerone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 154–160.
- <sup>57</sup> a) J. A. Lipton-Duffin, J. A. Miwa, M. Kondratenko, F. Cicoira, B. G. Sumpter, V. Meunier, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 11200–11204; b) J. A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Small* **2009**, *5*, 592–597; c) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691; d) R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Klotz, W. M. Heckl, M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2009**, 4456–4458; e) M. Bieri, M. T. Nguyen, O. Gröning, J. M. Cai, M. Treier, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Müllen, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669–16676; f) M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2009**, 6919–6921.
- <sup>58</sup> J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332.
- <sup>59</sup> M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 61–67.
- <sup>60</sup> A. Wiengarten, K. Seufert, W. Auwärter, D. Eciya, K. Diller, F. Allegretti, F. Bischoff, S. Fischer, D. A. Duncan, A. C. Papageorgiou, F. Klappenberger, R. G. Acres, T. H. Ngo, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9346–9354.
- <sup>61</sup> B. Cirera, Y.-Q. Zhang, J. Björk, S. Klyatskaya, Z. Chen, M. Ruben, J. V. Barth, F. Klappenberger, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1891–1897.
- <sup>62</sup> N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6678–6679.

- <sup>63</sup> C. H. Schmitz, M. Schmid, S. Gärtner, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, M. Sokolowski, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18186–18194.
- <sup>64</sup> C. Hertweck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4688–4716.
- <sup>65</sup> B. Schetter, R. Mahrwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7506–7525.
- <sup>66</sup> a) H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt, W. Schlenker, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1007–1019; b) H. Stetter, A. Landscheidt, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1410–1419; c) H. Stetter, J. Nienhaus, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 979–988; d) H. Stetter, A. Mertens, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2479–2490; e) H. Stetter, B. Jansen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4877–4883.
- <sup>67</sup> T. Sato, H. Okazaki, J. Otera, H. Nokazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5209–5211.
- <sup>68</sup> D. A. Griffin, F. J. Leeper, J. Staunton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 1035–1042.
- <sup>69</sup> E. Kranz, J. Kurz, W. Donner, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 388–405.
- <sup>70</sup> F. Calo, J. Richardson, A. M. G. Barrett, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4910–4913.
- <sup>71</sup> a) M. Amat, R. Grier, R. Fabregat, E. Molins, J. Bosch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3348–3351; b) M. Amat, R. Fabregat, R. Grier, P. Florindo, E. Molins, J. Bosch, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3797–3805.
- <sup>72</sup> A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere, A. R. Stelfox, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2209–2216.
- <sup>73</sup> G. Hilt, D. F. Weske, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3082–3091.
- <sup>74</sup> L. Kersten, S. Roesner, G. Hilt, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4920–4923.
- <sup>75</sup> G. Hilt, M. Arndt, D. F. Weske, *Synthesis* **2010**, 1321–1324.
- <sup>76</sup> L. Kersten, Darstellung von Polycarbonylverbindungen und Umsetzung zu polyzyklischen Aromaten, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2014**, 72ff.
- <sup>77</sup> L. Kersten, G. Hilt, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 863–869.
- <sup>78</sup> Für eine Sammlung möglicher Transformationen von Ozoniden siehe: G. Yu. Ishmuratov, Yu. V. Legostaeva, L. P. Botsman, G. A. Tolstikov, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1593–1621.
- <sup>79</sup> a) V. K. Singh, A. DattaGupta, G. Sekar, *Synthesis* **1997**, 137–149; b) D. M. Hodgson, F. Y. T. M. Pierard, P. A. Stupp, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 50–61; c) A.-H. Li, L.-X. Dai, V.

- K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2341–2372; d) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 263–309; e) Mehta, G. Muthusamy, S. *Tetrahedron* **2002**, 58, 9477–9504.
- <sup>80</sup> a) A. Del Zotto, W. Baratta, G. Verardo, P. Rigo, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2795–2801; b) G.-Y. Li, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1621–1623.
- <sup>81</sup> F. Erver, *Angewandte Cobalt-Katalyse: Synthese organischer Bausteine und Naturstoffe*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- <sup>82</sup> J. R. Kuttner, *Regiodivergente Synthese aromatischer, Brom-funktionalisierter Boronsäureester*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**, S. 38f.
- <sup>83</sup> W. H. Wang, X. Q. Shi, S. Y. Wang, M. A. Van Hove, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13264 – 13267.
- <sup>84</sup> Abbildungen wurden freundlicherweise von Prof. Dr. J. M. Gottfried zur Verfügung gestellt.
- <sup>85</sup> S. Stepanow, N. Lin, D. Payer, U. Schlickum, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, M. Ruben, H. Brune, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 710–713.
- <sup>86</sup> Ein Bedeckungsgrad von 1 ML bezeichnet eine vollständige Lage des Koordinationspolymers **146**. Dies entspricht 0.040 DMTP-Molekülen je Cu-Atom auf der Oberfläche. Die Bedeckungsgrade wurden anhand der STM-Aufnahmen bestimmt.
- <sup>87</sup> U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, W. Auwärter, S. Neppel, K. Kern, H. Brune, M. Ruben, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11778–11782.
- <sup>88</sup> E. Shirakawa, T. Kitabata, H. Otsuka, T. Tsuchimoto, *Tetrahedron* **2005**, 61, 9878–9885.
- <sup>89</sup> H. C. Brown, N. G. Bhat, M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2631–2634.
- <sup>90</sup> R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Rüffer, H. Lang, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4948–4960.
- <sup>91</sup> W. Huang, L. Su, Z. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10348–10349.
- <sup>92</sup> a) Q. Zhao, C. Li, C. H. Senanayake, W. Tang, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2261–2265; b) T. Hoshi, I. Saitoh, T. Nakazawa, T. Suzuki, J. Sakai, H. Hagiwara, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4013–4016; c) J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1162–1163.

- <sup>93</sup> R. Kandre, K. Feldman, H. E. H. Meijer, P. Smith, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4956–4959.
- <sup>94</sup> M. Danz, *Synthese und Cobalt-katalysierte Umsetzungen von 1,3-Dienen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2011**, S. 65.
- <sup>95</sup> T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685–4696.
- <sup>96</sup> Q. Zhao, C. Li, C. H. Senanayake, W. Tang, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2261–2265.
- <sup>97</sup> L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748–4760.
- <sup>98</sup> M. Danz, R. Tonner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 377–379.
- <sup>99</sup> M. M. Elmahdy, X. Dou, M. Mondeshki, G. Floudas, H.-J. Butt, H. W. Spiess, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5311–5319.
- <sup>100</sup> D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon Press, **1980**, New York.
- <sup>101</sup> C. Wedler, H. Schick, *Synthesis* **1992**, 543–544.
- <sup>102</sup> K. Itoh, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 215–224.
- <sup>103</sup> W. Zhao, L. Huang, Y. Guan, W. D. Wulff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3436–3441.